Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

169. BAND, 1. HEFT

MIT 22 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 6. AUGUST 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 169 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen — Seite

Strocchi, P. M., und P. Rebora, Zur spektrometrischen Bestimmung von Titanspuren mit einem neuen spezifischen Reagens. Mit 7 Textabbildungen 1

Rao, G. Gopala, and T. P. Sastri, Vanadametry. Vanadametric Determination of Phthalocyanines. 11

Egger, K., und W. Ensslin, Eine Chromatographierkammer mit einfacher thermischer Abschirmung. Mit 2 Textabbildungen 16

Paulik, F., L. Erdey und G. Takács, Derivatographische Untersuchung von Arzneipulvern und granulierten Arzneimitteln. Mit 2 Textabbildungen 19

Kainz, G., und L. Hainberger, S. I. Automatisierung der Stickstoffbestimmung nach Pregl. Mit 6 Textabbildungen 27

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

169. BAND

MIT 67 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 169. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Abd El Raheem, A. A., and F. A. Osman, The Use of Omega Chrome Black Blue G in Chelatometric Titrations 328

Agterdenbos, J., Die Bestimmung von Barium als Sulfat 81

Antoszewski, R., und J. S. Knypl, Eine neue chemichromatographische Methode zur Phosphatbestimmung. Mit 1 Textbbildung 269

Berther, C., K. Kreis und O. Buchmann, Quantitative Bestimmung von Cyanhydrinen. Mit 2 Textabbildungen 184

Bode, H., und F. Neumann, Untersuchungen über disubstituierte Dithiocarbamidate. VII. Mitteilung. Die Beständigkeit der Diäthyldithiocarbamidsäure beim Schütteln von CCl_4- und $CHCl_3$-Lösungen des Diäthylammonium-diäthyldithiocarbamidats mit wäßrigen Mineralsäuren. Mit 2 Textabbildungen 410

Brüggemann, J., und K. Bronsch, Die Bestimmung von Nitrofurazon in pflanzlichen und tierischen Geweben. Mit 6 Textabbildungen 88

Egger, K., und W. Ensslin, Eine Chromatographierkammer mit einfacher thermischer Abschirmung. Mit 2 Textabbildungen 16

Erdey, L., I. Buzás und L. Pólos, Anwendung von Siloxen als Chemilumineszenz-Indicator in der Permanganometrie 187

Erdey, L., I. Buzás und L. Pólos, Anwendung von Siloxen als Chemilumineszenz-Indicator cerimetrischen und chromatometrischen Titrationen. . . 263

Halfter, G., Verfahren zur praktischen Auswertung von Chromatogrammen mit Hilfe von Diapositiven. Mit 1 Textabbildung 404

Hartkamp, H.. Notiz zur photometrischen Bestimmung des Vanadiums mit Wasserstoffperoxyd. Ausnutzung des isosbestischen Punktes. Mit 2 Textabbildungen 339

Hoffmann, E., Mercurimetry in the Micro Quantitative Analysis of Iodides, Cyanides and Sulphides in Solution and of Hydrocyanic Acid and Hydrogen Sulphide in Gases. With 1 Figure in the Text 258

Issa, I. M., and M. Hamdy, Oxidation of Sulphides with Alkaline Potassium Permanganate 334

Khalifa, H., and A. Soliman, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Estimation of Small Amounts of Bismuth and Analysis of its Binary Mixtures with Some Other Metals. With 1 Figure in the Text . . . 109

Kainz, G., und L. Hainberger, Automatisierung der Stickstoffbestimmung nach Pregl. Mit 6 Textabbildungen 27

Kainz, G., und L. Hainberger, Über die Verwendbarkeit verschiedener Rohrfüllungen zur Stickstoffbestimmung. Mit 3 Textabbildungen 406

Malissa, H., und S. Gomišček, Beiträge zur Extraktion von Metallcarbaminaten aus stark sauren Lösungen 401

Oja, O., R. J. Peltonen und M. Koski, Die Bestimmung des Methanolgehaltes in Alkohol mit Schiffschem Reagens. Systematische Fehler und statistische Sicherheit der Nullprobe. Mit 2 Textabbildungen 321

Paulik, F., L. Erdey und G. Takács, Derivatographische Untersuchung von Arzneipulvern und granulierten Arzneimitteln. Mit 2 Textabbildungen . . 19

Rao, G. Gopala, and T. P. Sastri, Vanadametry. Vanadametric Determination of Phthalocyanines 11

Rao, G. Gopala, Seetharamaraju Sagi and M. Suryanarayana, Potentiometric Titration of Molybdenum(V) with Ferric Alum. With 2 Figures in the Text 248

Rao, G. Gopala, and M. Suryanarayana, Oxidimetric Methods for the Volumetric Determination of Molybdenum(V). Part I. Titration with Ceric

Seite

Sulphate and Sodium Vanadate. A Study in the Mechanisms of Redox Indicator Reactions 161
Rao, G. Jagga, and K. Bhaskara Rao, Dichrometric Determination of Mercury(I) 247
Rao, V. K. Mohan, Paper Chromatographic Analysis of Acids. Horizontal Migration Method. Part V 170
Santhanam, K. S. V., and A. P. Madhavan Nair, Coulometric Estimation of Ferricyanides. With 1 Figure in the Text 102
Sastri, T. P., and G. Gopalo Rao, Use of Brucine as an Oxidation-Reduction Indicator in Cerimetry 422
Schinzel, S., Bestimmung von ÄDTA neben kondensierten Phosphaten . . 416
Singh, B., S. S. Sahota and A. Singh, Perbenzoic Acid as Volumetric Reagent. Part I. Determination of Inorganic Reducing Agents. With 1 Figure in the Text 106
Sommer, L., Der Nachweis von Titan als Tetraphenylarsoniumsalz der Polyphenolchelate 342
Srivastava, T. N., S. P. Agarwal and R. C. Aggarwal, Use of o-Cresotic Acid as a Reagent for the Estimation of Thorium and Zirconium 254
Strocchi, P. M., und P. Rebora, Zur spektrometrischen Bestimmung von Titanspuren mit einem neuen spezifischen Reagens. Mit 7 Textabbildungen 1
Sverak, J., Beitrag zur spektralphotometrischen Biuretbestimmung in Harnstoff. Mit 5 Textabbildungen 178
Wehle, H., Eine Methode zur Bestimmung des Isopropylalkohols in Gegenwart anderer Alkohole 241
Weiner, R., und C. Schiele, Die Abtrennung von Chromsäure mit Hilfe von Ionenaustauschern; Resistenzgrenzen 271
Wroński, M., Maßanalytische Bestimmung von zweiwertigem Quecksilber in Anwesenheit von Thiofluorescein als Indicator 351
Wunderlich, E., und E. Göhring, Maßanalytische Bestimmung des Germaniums als Brenzcatechin-Germaniumsäure. Mit 1 Textabbildung . . . 346

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Polarographie (C. Auerbach, D. G. Davis; R. Kalvoda; T. Takahashi und E. Niki) 34
Differential-Voltammetrie an der hängenden Quecksilbertropfelektrode (K. J. Martin und I. Shain; G. Semeranow und L. Riccoboni; J. W. Ross, R. D. DeMars und I. Shain I. Shain und A. L. Crittenden) 36
Massenspektrometrie (W. Žuk; W. Žuk) 36
Analyse komplizierter Systeme durch β-Reflexstrahlung (S. N. Krjukov, B. S. Bokštejn, T. I. Degalceva und A. A. Žuchovicki) 37
Rationelle Auswahl analytischer Methoden (V. I. Kuznecov; V. I. Kuznecov; H. Flaschka; V. I. Kuznecov) 37
Zusammenfassende Besprechung der Arbeiten über die Bedeutung der Kristallkeimbildung (D. H. Klein und L. Gordon; D. Turnbull) 38
Analyse von Zweistoffgemischen (M. Brandstätter-Kuhnert und A. Martinek) 38
Systematische Untersuchung über die unlöslichen Substanzen bei qualitativen Analysen (J. K. Taimni und J. S. Ahuja; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria) 38
Radiometrische Titrationen mit Komplexbildnern (T. Braun, I. Maxim und I. Galateanu) 38
ÄDTA-Titrationen (H. Flaschka, A. J. Barnard jr. und W. C. Broad; A. J. Barnard jr., W. C. Broad und H. Flaschka; B. Sen; Ph. Mechelynck und W. Schietecatte) 39

Seite

Titrationen mit Blei(IV)-acetatlösungen (A. Berka und J. Zýka; O. Tomíček und J. Valcha) 40
Blei als Indicator bei amperometrischen Titrationen mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (Ju. I. Usatenko und F. M. Tuljupa) 41
Qualitative Analyse von Metallen der Kupfer- sowie der Eisen-Aluminiumgruppe (G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria) 41
Darstellung metallfreier Salzsäure und Ammoniaklösung (H. Irving und J. J. Cox) 42
Herstellung, Titerstellung und Stabilität von Mangan(III)-pyrophosphatlösungen (M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata) 42
Untersuchung über die analytisch-chemischen Eigenschaften von Oxinderivaten (R. G. W. Hollingshead) 42
Eignung des Ammoniumsalzes der Phenylhydrazindithiocarbaminsäure als analytisches Reagens (A. Musil und W. Haas) 42
Eigenschaften und Anwendbarkeit von Titan(IV)-diäthyldithiocarbaminat (R. C. Rooney) 43
Pyridinazofarbstoffe als chelatometrische Indicatoren (L. Sommer und M. Hniličková) 44
Vorteile bei der Verwendung von Brucin als Indicator bei der Cerimetrie (G. Gopala Rao und T. P. Sastry) 44
Meßmethoden für Radiokohlenstoff (G. Krakau und H. Schneider; H. R. Brannon, M. S. Taggart und M. Williams; G. J. Fergusson; J. R. Arnold; G. W. Barendsen; M. Reinharz und G. Vanderhaege) 45
Bestimmung der Aktivität von C-14-Bariumcarbonat (D. G. Nathan, J. D. Davidson, J. G. Waggoner und N. I. Berlin; B. L. Funt; C. G. White und S. Helf) 45
Aktivierungsanalyse mit einer Antimon-Beryllium-Neutronenquelle von 10^3 bis 10^4 Neutronen/sec/cm^2 (A. K. De und W. W. Meinke) 45
Selbstbau eines einfachen Mikro-Spektrophotometers (D. F. H. Wallach und D. M. Surgenor) 46
Eichung eines Gamma-Spektrometers (L. J. Beaufait jr., E. E. Anderson und J. P. Peterson) 46
Voltammetrische Studien mit einer Graphit-Indicatorelektrode (P. J. Elving und A. F. Krivis) 46
Bürette für reductometrische Titrationen (M. Matrka, B. Smetana und Z. Ságner). Mit 1 Textabbildung 47
Neue Mikropipetten (A. Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, E. L. Jolley, J. A. Kuck, J. J. Moran und C. L. Ogg) 47
Thermowaage (Cl. Duval) 48
Vollautomatische Titriereinrichtung zur Säure-Base-Titration (J. F. Brown und R. J. Weir) 48
Filtrationsvorrichtung (Huo-Ping Pan) 48
Literatur (W. Fresenius und G. Jander; M. Pflücke; XV. Internationaler Kongreß Lissabon, 1956; Ch. D. Hodgman, R. C. Weast und S. M. Selby; W. v. Tongeren, F. Freese, E. H. S. van Someren; J. J. Lingane) . . 355
Anwendung des Vakuumgleitfunkens zur spektrochemischen Analyse im fernen Ultraviolett (J. Romand, G. Balloffet und B. Vodar) 357
Elektrodenheizblock zur Lösungsspektralanalyse (S. Meyer und O. G. Koch) 357
Fluorescenzanalyse anorganischer Substanzen (D. P. Ščerbov) 358
IR-Spektroskopie (F. F. Bentley, E. F. Wolfarth, N. E. Srp und W. R. Powell; Le Sech) 358
γ-Strahlenspektroskopie (G. M. Matlack, J. W. T. Maedows und G. B. Nelson) 358
Gaschromatographie (H. W. Johnson und F. H. Stross; P. E. Porter, C. H. Deal and F. H. Stross; L. J. Schmauch; H. S. Knight; R. S. Porter und J. F. Johnson; J. Tóth; G. S. Vizard und A. Wynne; E. Kováts) 359
Papierchromatographie (T. Borkowski und S. Trojnar; A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty). Mit 2 Textabbildungen 362

Seite

Anordnung zur kontinuierlichen Abnahme von in Eluiersäulen getrennten Zonen (J. Porath, E. B. Lindner und S. Jerstedt; J. Porath). Mit 1 Textabbildung 363
Kontinuierliche Polarographie in Eluaten, die aus Austauschersäulen abfließen (W. J. Blaedel und J. W. Todd; R. L. Rebertus, R. J. Cappell und G. W. Bond). Mit 2 Textabbildungen 364
Anwendung des focussierenden Ionenaustausches zur Titration von Schwermetallen und Seltenen Erden (E. Schumacher; E. Schumacher und H. J. Streiff; E. Schumacher und H. J. Streiff) 366
Verhalten von Metall-Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen an Anionenaustauschersäulen (M. Wald und T. Schönfeld; M. Wald und T. Schönfeld; D. Dyrssen) 367
Chelatometrie (H. Flaschka; E. Körös und I. Poczók) 367
Analytische Brauchbarkeit von NN′-Di-β-hydroxyäthylrubeanwasserstoffsäure und NN′-Di-isoamylrubeanwasserstoffsäure (J. Xavier und P. Rây; J. Xavier und P. Rây) 368
Anwendung der Extraktion in der anorganischen Analyse (A. K. Babko und F. G. Žarovskij) 369
Quantitative Sedimentationsanalyse (W. Kromrey) 369
Flammenphotometrie (N. S. Poluektov und M. P. Nikonova) 424
Anwendungsgebiet der Elektronenmikroskopie und der Elektronenbeugung (E. Fuchs) 425
Allgemeine Anwendungsmöglichkeiten der Atom-Absorptionsspektrometrie (J. E. Allan) 425
Photometrische Titrationen (J. B. Headridge) 425
Infrarotspektrometrie in der Gasphase (D. M. W. Anderson und J. L. Duncan; D. M. W. Anderson) 426
Thermochromatographie über Einschlußverfahren (R. Kaiser) Mit 1 Textabbildung 426
Gaschromatographie (P. Chovin; J. H. Jones und C. D. Ritchie; J. J. Madison) Mit 1 Textabbildung 427
Ionenaustausch (J. S. Fritz und G. R. Umbreit; R. N. Golovaty; F. W. Cornish) 428
Papierchromatographie (G. G. Blake; G. G. Blake; D. F. Mowery jr.; A. S. Kertes und A. H. I. Ben-Bassat; A. S. Kertes; A. S. Kertes und M. Lederer; A. S. Kertes und A. Beck) 430
Quantitative elektrophoretische und chromatographische Trennung äußerst geringer Substanzmengen (B. M. Turner) 430
Differentielle elektrolytische Potentiometrie (E. Bishop; E. Bishop) 431
Acidimetrische potentiometrische Titrationen an der Kette Glaselektrode-Silberelektrode in Pyridin (M. G. Yakubik, L. W. Safranski und J. Mitchell jr.; E. Bishop) 431
Chronopotentiometrie (M. Ishibashi und T. Fujinaga; M. Ishibashi und T. Fujinaga; P. J. Elving und A. F. Krivis; P. J. Elving und A. F. Krivis) 432
Analytische Anwendung von Messungen der elektrischen Doppelschicht (D. C. Grahame; D. C. Grahame) 433
Herstellung von Membranelektroden aus anorganischen Fällungsprodukten, speziell aus Bariumsulfat (R. B. Fisher und R. F. Babcock) 433
Coulometrie (J. J. Lingane; T. Takahashi und H. Sakurai; T. Takahashi und H. Sakurai) 433
Polarographie (K. Kadič; S. Oka) Mit 1 Textabbildung 434

II. Analyse anorganischer Stoffe

Quantitative Analyse der isotopischen Zusammensetzung der Mischungen von Wasserstoff, Deuterium und Tritium durch ein spektrographisches Verfahren (L. Bovey; M. N. Oganov und A. R. Striganov) 116
Lage und Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden von 0,6—1,8 μ von Wasser und Deuteriumoxyd (W. C. Waggener) 116

Seite

Papierchromatographische Trennung und Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium (F. Modreanu; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und J. V. Martin) 117
Flammenphotometrische Natriumbestimmung (J. Dobrowolski und N. Wyszyński; F. Hegemann und B. Pfab) 117
Bestimmung von Natrium neben Lithium in salzsauren Lösungen (G. R. Waterbury, E. H. van Kooten und B. Morosin) 118
Bestimmung von Kalium und Natrium im Gemisch ihrer Chloride (I. G. Ryss und E. L. Nilus) 118
Kupfer (Ju. A. Bankovskij und A. F. Ievinš; Ju. A. Bankovskij und A. F. Ievinš) 119
Potentiometrische Bestimmung von Kupfer und Vanadium (J. Minczewski, S. Kolyga und L. Wódkiewicz) 120
Colorimetrische Bestimmung von Kupfer und Nickel (H. B. Jonassen, V. C. Chamblin, V. L. Wagner jr. und R. A. Henry) 120
Silber (M. Olaru; R. L. Dutta; R. L. Dutta; W. Hubicki und H. Groszek) 121
Potentiometrische Titrationsverfahren von Silber, Kupfer, Blei und Thallium mit Thioacetamid (L. M. Andreasov, E. I. Vail, V. A. Kremer und V. A. Šelichovskij) 122
Coulometrische Titration von Gold mit Chlorokupfer(I)-ionen (J. J. Lingane) 122
Beryllium (S. Shibata, F. Takeuchi und T. Matsumae; A. K. Mukherji und A. K. Dey) 123
Calcium, Magnesium (D. Goldstein und C. Stark-Mayer; J. Yofè und R. Finkelstein; R. Belcher, R. A. Close und T. S. West; A. Ringbom, G. Pensar und E. Vänninen; Ch. Cimerman, A. Alon und J. Mashall; B. Riva) 123
Mitfällung des Zinks bei der Fällung von Kupfersulfit mit Thioacetamid (G. K. Schweitzer und G. M. Correll) 126
Untersuchungen über die Mitfällung des Zinks mit Metallpyridinkomplexen (I. M. Korenman und Z. I. Glazunova) 126
Trennung von Zink, Cadmium und Quecksilber (E. W. Berg und J. T. Truemper) 126
Bestimmung von Quecksilber durch Reduktion mit Natriumformiat (S. Bose) 127
Bestimmung von Bor (D. D. DeFord und R. S. Braman) 127
Aluminium (G. F. Reynolds und T. J. Webber; M. Perkins und G. F. Reynolds; G. F. Reynolds und T. J. Webber; M. Perkins und G. F. Reynolds; E. A. Kaškovskaja und I. S. Mustafin; I. S. Mustafin und L. O. Matveev) 128
Bestimmung von Aluminium neben Eisen (A. Todeasa, D. Ciolan, A. Kovacs und C. Turcanu; A. I. Ponomarev und A. Ja. Seskolskaja; T. Matsuo) 129
Komplexometrische Bestimmungsmethode für Aluminium in Gegenwart von Eisen, Kupfer, Titan, Mangan, Calcium, Magnesium und Phosphat (Ch. Cimerman, A. Alon und J. Mashall) 129
Yttriumoxalat (A. M. Feibusch, K. Rowley und L. Gordon) 130
Seltene Erden (K. L. Cheng; A. M. Feibusch, K. Rowley und L. Gordon; H. Doerner und W. Hoskins; J. S. Fritz, M. J. Richard und W. J. Lane; J. Doležal und J. Novák; J. Doležal und J. Novák) 130
Thorium (S. K. Datta; B. R. L. Rao und S. V. R. Rao; Ch. V. Banks und C. H. Byrd; Ch. V. Banks, D. W. Klingman und C. H. Byrd; A. R. Palmer; J. Clinch; Ying-Mao Chen) 133
Uran (A. K. Majumdar und J. B. Ray Chowdhury; I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga; I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga; A. K. Mukherji und A. K. Dey; Ch. A. Horton und J. C. White; H. H. Gill, R. F. Rolf und G. W. Armstrong; A. Kiss und Gy. Almássy, Gy. Almássy, Z. Nagy und J. Straub; G. W. C. Milner und J. H. Nunn; G. Banerjee und A. H. A. Heyn) 134
Plutonium (E. N. Sloth und M. H. Studier; D. L. Horrocks und M. H. Studier) 138

Seite

Bestimmung von noch 5 ppm Americium-241 in Plutonium-239 (J. Bubernak, M. S. Lew und G. M. Matlack) 139
Fluorimetrische Bestimmung von Gallium mit Eriochromrot B (Y. Nishikawa) 139
Einfluß bestimmter organischer Verbindungen auf die colorimetrische Kieselsäurebestimmung (Molybdänblaumethode) (E. Richardson; A. Prentice und P. D. Ritchie) 139
Photometrische Bestimmung von Germanium, Zirkonium und Titan mit Phenylfluoronderivaten (H. Sano; C. L. Luke; H. Sano) 140
Spektralphotometrische Bestimmung von Germanium, Phosphor und Arsen in Form ihrer gelben 12-Molybdoanionen auf Filterpapier (J. M. O. Damon und M. G. Mellon; I. Ladenbauer und F. Hecht; J. A. Brown und M. M. Marsh; T. V. Parke und W. W. Davis) 140
Nachweis von Zinn und Antimon (H. Menzel und G. Siewert) 141
UV-spektralphotometrische Bestimmung von Blei in perchlorsaurer Lösung (M. Ishibashi, Y. Yamamoto und K. Hiiro) 141
Photometrische Bestimmung des Titans (J. Korkisch und A. Farag; J. Korkisch und A. Farag; J. Korkisch, A. Farag und F. Hecht) 142
Photometrische Bestimmung geringer Zirkoniummengen mit Brenzcatechinviolett (J. P. Young und J. C. White) 143
Maßanalytische Bestimmung von Hydrazin und dessen organischen Derivaten mit Brommonochlorid (E. Schulek und K. Burger; A. Kurtenacker und J. Wagner) 143
Nitrit (S. M. Peach; B. R. Sant) 144
Bestimmung und Nachweis von Nitraten und Nitraminen (C. L. Whitman und M. I. Fauth) 144
Unterscheidung von Amidophosphorsäure, Diamidophosphorsäure, trimerem und tetramerem Phosphornitrilchlorid, Trimetaphosphimsäure, Tetrametaphosphimsäure, ihren Salzen und Hydraten voneinander und von isomeren Ammoniumsalzen der verschiedenen Phosphorsäuren (A. H. Herzog und M. L. Nielsen) 145
Bestimmung des Sauerstoff-18-Gehaltes von Phosphaten (F. R. Williams und L. P. Hager; M. Cohn; M. Cohn und G. B. Drysdale; D. Rittenberg und L. Ponticorvo) 145
Amperometrische Bestimmung von fünfwertigem Arsen und vierwertigem Selen (O. A. Songina und A. P. Vojlošnikova) 145
Vanadium (H. Kitagawa und N. Shibata; R. Bock und S. Gorbach) . . . 146
Bestimmung von Vanadium und Chrom durch photometrische Titration (V. F. Barkovskij) 147
Trennung von Vanadium, Molybdän und Wolfram (J. Korkisch und A. Farag; J. Korkisch, A. Farag und F. Hecht; H. Khalifa und A. Farag) . . . 148
Versuche zur mikrochemischen Niobbestimmung und zur Niob-Tantaltrennung mit Hilfe von Pyrrolidindithiocarbaminat (H. Malissa; H. Malissa und E. Schöffmann) 149
Säuren des Schwefels (R. C. Bray; R. H. Brown, G. D. Duda, S. Korkes und P. Handler; L. Szekeres; R. A. Krause und D. H. Busch; L. Cavallaro, C. Bighi, G. Pancaldi und G. Trabanelli; I. I. Volkov und E. A. Ostroumov; E. Rancke-Madsen; T. Kiba, T. Takagi, Y. Yoshimura und I. Kishi; T. Kiba, I. Akaza und N. Sugishata; E. Zimmerman und W. W. Brandt). Mit 1 Textabbildung 149
Bestimmung von Selen(IV), Tellur(IV) und Zinn(IV) als Sulfid (G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und R. P. Agarwal; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria) 152
Tellur (R. Ripan, Gh. Marcu und N. Pascu; D. P. Ščerbov und A. I. Iwankova) 152
Chrom (G. E. P. Box und K. B. Wilson; H. Kitagawa und N. Shibata; Y. Kobayashi) 153
Argentometrische Bestimmung von Halogenid- und Cyanidionen mit Dithizon als Indicator (E. E. Archer) 153

Seite

Rhenium (R. J. Magee, R. D. Reid und C. L. Wilson; H. Spitzy, R. J. Magee und C. L. Wilson) 153
Trennung von Eisen(III), Aluminium und Kupfer (T. Takahashi und S. Emura; H. Specker und H. Hartkamp; H. Specker, M. Kuchtner und H. Hartkamp) 154
Palladium (Ju. A. Bankovskij und A. F. Ievinš) 154
Literatur (Gemlins Handbuch der anorganischen Chemie; Holleman-Wiberg) 369
Einführung in die qualitative Halbmikroanalyse anorganischer Stoffe (G. Siewert; R. Belcher und H. Weisz) 370
Konduktometrische Bestimmung von Natrium und Kalium nebeneinander (V. Novák und A. Krajina) 371
Calciumbestimmung mit ADTA in Gegenwart von Magnesium- und Ammoniumsalzen (Z. Sosin) 371
Spektralphotometrische Miktrobestimmung von Quecksilber mit Cadion (P. Chavanne und C. Geronimi; P. Chavanne und C. Geronimi) . . . 371
Amperometrische Borsäurebestimmung (V. I. Bogovina und V. G. Selivanov) 372
Cer (E. Negrusz) 372
Photometrische Bestimmung von Thallium mit Dithizon (R. S. Clarke jr. und F. Cuttitta) 373
Bestimmung von Alkalicarbonaten- und -hydrogencarbonaten (E. Bakács-Polgár und L. Szekeres; L. Szekeres und E. Bakács-Polgár; L. Szekeres und E. Bakácz-Polgár) 373
Schwefelverbindungen (F. Solymosi; F. Solymosi und A. Varga; N.-H. Schöön, R. Kling) 374
Selektive Abtrennung von Eisen (H. Specker; W. Doll und H. Specker) . 375
Eisen und Aluminium (Z. Łada und I. Pacewska-Szlemińska) 375
Trennung des Eisens von Seltenen Erden (J. H. Křepelka, K. Vetejška und J. Mazáček) 376
Nachweis von Eisen und Vanadium (F. Beemejo-Martínez und M. Paz Castro 376
Kobaltbestimmung (F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza) 376
Untersuchung der isomeren cis-trans-Komplexverbindungen von Kobalt, Chrom und Platin (G, Stefanović und T. Janjić) 377
Palladium (N. K. Pšenicyn und O. M. Ivonina; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty) 377
Germanium (F. G. Žarovskij und A. T. Pilipenko; P. Stipanits und F. Hecht) 435
Fluor (A. C. D. Newman; A. C. D. Newman; S. K. Yasuda und J. L. Lambert; A. L. Goldinov, V. I. Luchovickij, A. M. Gorovic und B. S. Roginskaja; J. J. den Herder und J. A. C. van Pinxteren; A. M. Bond und M. M. Murray; S. Megregian; S. Wilska; A. C. D. Newman) 436
Chlorat (L. J. Csányi und M. Szabó; K. Gleu) 439
Polarographische Jodidbestimmung in Schmelzen (R. M. Novik und Ju. S. Lialikov) 440
Polarographische Bestimmung des Jodations in flüssigen Ammoniumnitrat-Ammoniakat (Diverssche Flüssigkeit) (W. Hubicki und J. Matysik; W. Hubicki und J. Matysik; W. Hubicki) 440
Bestimmung von Jodat- und Perjodationen nebeneinander (L. Szekeres; L. Szekeres; L. Szekeres, E. Kardos und M. Rády) 440
Bestimmung von Arsenat-, Jodat-, Perjodat und Bromationen (L. Szekeres) 440
Eisen (I. T. Taranenko; F. Bermejo-Martinez und R. Rey-Mendoza) . . 441
Hexacyanoferrat(III) (F. Lucena-Conde und I. Sánchez Bellido; R. S. Saxena und C. S. Bhatnagar; F. Buscaróns und J. Artigas; N. S. Frumina; F. Ullmann) 442
Kobalt, Nickel, Kalium (F. Buscaróns und L. M. Munné; D. Salyer und T. R. Sweet; F. M. Perkins und W. E. Hughes; M. M. Fine; H. Hamaguchi und T. Kawashima; R. Ralea und F. Modreanu; B. Kramer und F. F. Tisdall; S. K. Siddhanta und S. N. Banerjee; J. H. W. Forsythe, R. J. Magee und C. L. Wilson) 443

Seite

Dimethyl- und Diäthylrubeansäure als Reagens auf Kobalt, Nickel, Palladium und Ruthenium (J. Xavier und P. Ray) 445
Osmium (R. F. Wilson und L. J. Baye; A. D. Westland, und F. E. Beamish; W. Wagner, C. J. Hull und G. E. Markle) 446

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Direkte massenspektrometrische Bestimmung des Deuteriumgehaltes im Deuterobenzol (G. A. Semenov und M. Ja. Turkina; R. H. Roberts und S. E. Johnsen; D. P. Stevenson und E. D. Wagner; F. H. Field und S. H. Hastings) 48
Bestimmung von Stickstoff in der Größenordnung von 1—1000 μg (C. A. Lang) 49

2. Qualitative und quantitative Analyse

Mikrotitration organischer Verbindungen (W. Simon, A. Mörikofer und E. Heilbronner; W. Simon, E. Kováts, L. H. Chopard-dit-Jean und E. Heilbronner; W. Simon und E. Heilbronner; W. Simon und E. Heilbronner; W. Simon) 49
Analyse von Silicium-, Germanium- und Zinn-Organoverbindungen (M. P. Brown und G. W. A. Fowles; E. G. Rochow und W. F. Gilliam) 50
Potentiometrische Bestimmung von Alkylaluminium-Verbindungen (M. Farina, M. Donati und M. Ragazzini; E. Bonitz; A. V. Grosse und J. M. Mavity). Mit 1 Textabbildung 50
Bestimmung von Methanol im Gemisch aus Äthanol und Wasser in Anwesenheit anderer flüchtiger Stoffe (G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff; G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff) 52
Titrimetrische Bestimmung von Schwefelkohlenstoff (J. Romováček; F. E. Critchfield und J. B. Johnson) 52
Bestimmung von Chloralhydrat, Trichloressigsäure und Trichloräthanol (P. J. Friedman und J. R. Cooper; T. A. Seto und M. O. Schultze) . . 53
Colorimetrische Bestimmung von Aminooxysäuren (Y. Knobler und M. Weiss; M. Kitagawa und A. Takani) 53
Nachweis und Bestimmung 3-substituierter Hexosamine (J. A. Cifonelli und A. Dorfman; N. F. Boas) 54
Quantitative Bestimmung von Glucosamin und N-Acetylglucosamin (K. Täufel, K. Romminger und I. Rudolph; J. H. van de Kamer) 54
Abtrennung von Glycerin aus seinen Gemischen mit niedriger- und höhermolekularen Polyalkoholen (R. T. Clark) 54
Analyse von Monoglyceriden und freiem Glycerin (E. Becker und L. Krull; M. Kruty und Mitarb.; W. D. Pohle und V. C. Mehlenbacher) 55
Direkte Titration kleiner Mengen Hydrochinon mit Mangan(III)-pyrophosphat (M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata) 55
Analytische Untersuchung von β-Naphthoxyessigsäure (J. Minczewski; J. Minczewski; J. Minczewski; J. Minczewski; N. L. Fergusson; J. Minczewski) 56
Papierchromatographische Bestimmung von p-Toluylsäuremethylester neben Terephthalsäuredimethylester (J. Franc) 57
Colorimetrische Endpunktsbestimmung bei der Gerbstofftitration (V. Zitko; C. J. B. Smit, M. A. Joslyn und A. Lukton) 58
Hydroxyanthrachinone (A. C. Core und E. R. Kirch; F. G. Williams jr., E. G. Pickels und E. L. Durrum) 58
Titration von Triphenylmethanfarbstoffen (M. Matrka und Z. Ságner; M. V. Gapčenko; J. Haase; M. Matrka und Z. Ságner) 59
Infrarotspektren verschiedener Fulvene (J. C. Wood, R. M. Elofson und D. M. Saunders) 59
Bestimmung von Cyclohexanonoxim (J. Procházka, K. Czerepko und J. Jansa) 60
Imidazolfarbstoffe (J. Arient und J. Franc) 60

Seite

Neuerer Stand der organischen Mikroanalyse unterhalb des Milligrammbereiches (W. J. Kirsten) 378
Halogenierungsreaktionen mit Interhalogenverbindungen (E. Schulek und K. Burger; F. W. Bennett und A. G. Sharpe; A. G. Sharpe; E. Schulek und K. Burger; E. Schulek und K. Burger; W. F. Koppeschaar) 378
Papierchromatographische Bestimmung von Verbindungen, die Thiolgruppen (SH-) enthalten (S. P. Spragg) 379
Nachweis kleiner Aminmengen (J. Młodecka und A. Hojnacka). Mit 1 Textabbildung. 380
Papierchromatographische Trennung von Alkyl- und Arylbleichloriden und -nitraten sowie von Alkyl- und Arylzinnchloriden (R. Barbieri, U. Belluco und G. Tagliavini; L. B. Rockland und M. S. Dunn; F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstaed und E. A. Wells; A. N. Nesmejanow und J. A. Kozeschkow) 380
Papierelektrophorese aliphatischer Aldehyde (H. Berbalk; H. Berbalk und O. Schier) 381
Jodometrische Bestimmung von Formaldehyd und Acetaldehyd (E. Schulek und L. Maros) 382
Anwendung von Radioisotopen zur quantitativen Papierchromatographie von Fettsäuren (A. Z. Budzyński, Z. J. Zubrzycki und I. G. Campbell; H. P. Kaufmann und J. Budwig) 382
Bestimmung von Methacrylsäureestern (K. L. Mallik und M. N. Das) . . . 383
Phenole (F. Klinkhammer; D. B. Bruss und G. A. Harlow; G. A. Harlow und D. B. Bruss, G. A. Harlow und D. B. Bruss; G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld) 383
Maßanalytische Bestimmung von Anilin- und Pyridin-Abkömmlingen, wie auch von p-Aminobenzoesäureestern (G. Tokár und I. Simonyi; G. Tokár und I. Simonyi) 384
Aromatische Aldehyde (E. Sawicki, T. W. Stanley und T. R. Hauser) . . 385
IR-Spektroskopie von Methylencyclohexan und den drei isomeren Methylcyclohexenen (S. Pinchas, J. Shabtai und E. Gil-Av) 385
Nachweis von Inosit und Inositdiphosphat auf Papierchromatogrammen (Y. Nagai und Y. Kumura) 386
Anwendung der Radioindicatorenmethode in der organischen Analyse (P. Daudel) 446
Mikrobestimmung einiger Atomgruppen (H. Roth und P. Schuster) 446
Maßanalytische Bestimmung von ungesättigten Verbindungen mittels katalytischer Hydrierung (W. Seaman) 447
Gaschromatographische Untersuchungen aromatischer Amino- und Nitroverbindungen (J. H. Jones, C. D. Ritchie und K. S. Heine jr.) 448
Papierchromatographie organischer Peroxyde (A. Rieche und M. Schulz) . 448
Nachweis quarternärer Ammoniumverbindungen (M. Pesez) 449
Silanol (F. O. Guenther; W. Fuchs, N. H. Ishler und A. G. Sandhoff) . . 449
Papierchromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von aromatischen Carbonylverbindungen (E. Sundt und M. Winter; L. Horner und W. Kirmse) 449
Methode zur potentiometrischen Titration der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen (A. J. Sensabaugh, R. H. Cundiff und P. C. Markunas; R. H. Cundiff und P. C. Markunas). 450
Verhalten von Acetalen im Massenspektrometer (R. B. Le Blanc). 451
Polarographische Bestimmung von Nitrilen (M. I. Bobrova und A. N. Matveeva-Kudaševa; M. I. Bobrova und A. N. Matveeva) 451
Bestimmung organischer Säuren nebeneinander (E. A. M. F. Dahmen; A. S. Perlin) 451
Fettsäuren (H. P. Kaufmann und H. Schnurbusch; H. P. Kaufmann und H. Schnurbusch; A. Seher; H. P. Kaufmann und M. M. Deshpande; H. P. Kaufmann; H. P. Kaufmann und W. Nitsch; V. Palo, V. Koman und Z. Hrabě; F. Franks; V. Koman und V. Palo; J. A. Labarrère, J. R. Chipault und W. O. Lundberg; W. Fuchs und G. Addicks; B. M. Craig und N. L. Murty) Mit 1 Textabbildung 452

Seite

Phenylhydrazin und seine Derivate oder Arsensäure und ihre organischen Derivate (Arsonsäuren) (F. Feigl und E. Jungreis) 455
Nachweisgrenzen der Flavone mit Tetraphenyl-diboroxyd und langkettigen quartären Ammoniumverbindungen durch die Tüpfelreaktion nach F. Feigl (R. Neu) 456
Polarographische Reduktion von Chinon (J. W. Collat) 456
Vollständige gaschromatographische Auftrennung von Methylencyclohexan und der isomeren Methylcyclohexene (E. Gil-av, J. Herling und J. Shabtai) 457
Chromatographische Trennung von Chlorophyll a und b (O. Glemser und G. Rieck; O. Glemser und G. Rieck) 457
Oxin (G. Patriarche) 457

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Isolierung von wasserlöslichen Farbstoffen aus Lebensmitteln (E. L. Krugers Dagneaux und A. J. Weide; H. Thaler und G. Sommer; H. Onrust und F. Hoeke; M. Mottier und M. Potterat) 155
Bestimmung des Anilinpunktes in Fetten (H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und R. Scholz) 155
Butter (W. Mohr und H. Dittmann; W. Mohr und U. Grigull) 156
Bestimmung von kleinen Jodmengen in jodiertem Salz (V. Pliška und D. Rykl; J. V. A. Novák) 156
Nachweis fremder schärfender Verbindungen im ätherischen Öl von Capsicum, gemahlenem Capsicum und Chilligewürzen (P. H. Todd jr.) 157
Nachweis und halbquantitative Bestimmung von Indol-3-carbonsäure, Ascorbigen und 3-Indolylacetonitril im Blumenkohl und Kohl (Ž. Procházka; Ž. Procházka; V. Šanda und Ž. Procházka) 157
Vitamine (M. Jakovljevic; R. Pleticha; N. Rootsi) 157
Bestimmung der Gesamtsäure und der flüchtigen Säure in Fruchtsäften und Weinen (K. Woidich, L. Schmid, H. Gnauer und H. Woidich) 196
Erkennung naturreiner Weine an Hand des K-Wertes (H. Rebelein) 197
IR-Absorptionsspektren von 15 pflanzlichen Ölen (Y. Favier) 197
Nachweis von Butylhydroxytoluol in Schweineschmalz (J. Wurziger und R. Pohlmann) 198
Photometrische Bestimmung von Kupfer und Eisen in Stärke und Stärkesirupen (G. Tegge und W. Kempf; H. Hänni; E. Lindemann) 198
Zuckerbestimmung in Lebensmitteln (A. Rouquette) 199
Chemische Differenzierung der Eiweißstoffe des Weizens und Roggens (M. Rohrlich und H. J. Schüssler; P. Edman; F. Sanger) 199
Nachweis der beginnenden Verderbnis von Fisch und Ei (F. Hillig) 200
Eignung chemischer Kennzahlen für die Beurteilung der Verderbenheit von Fischen (F. Hillig, L. R. Shelton jr., J. H. Loughrey und J. Eisner; F. Hillig; F. Hillig; F. Hillig; F. Hillig) 200
Bestimmung von Sorbinsäure (H. J. Hardon und D. Visser) 201
Vitamine (H. Plessing; J. Brüggemann, W. Kraus und J. Tiews; A. E. Sobel und H. Werbin; H. Moor; S. R. Ames, H. A. Risley und Ph. L. Harris; G. Pancrazio und V. Duse; G. Gassmann und K. Täufel; C. H. Buchholz; R. F. Schilling; D. S. Kinnory und Mitarb.; J. A. C. van Pinxteren und E. Verloop; K. Kohla; M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab und M. El-Sadr; H. Bekemeier, G. Pfennigsdorf und W. Ponsold; A. Scheunert und M. Schieblich; F. Holtz, G. Pfennigsdorf und W. Ponsold; G. Bährecke und H. Gebauer; K. Petroniuk; M. Furter und R. E. Meyer) 201
Verhalten einiger Teerfarbstoffe für Lebensmittel bei ihrer Trennung durch Papierelektrophorese (J. Crossley und J. D. Thomas; E. Mark und G. G. McKeown; H. P. Burchfield und E. E. Storrs) 205

Seite

Bestimmung der Spurenelemente Kupfer, Kobalt, Nickel, Molybdän, Bor, Zink und Mangan in Getreide und Nahrungsmitteln (W. D. Duffield; E. C. Hunt, A. A. North und R. A. Wells) 386
Die Mikromethode zur Bestimmung der Weinsäure im Wein (G. Gorbach und W. Vaupotitsch; W. Diemair und G. Weinberger) 387
Fette und Öle (B. N. Stuckey, E. R. Sherwin und F. D. Hannah jr.; K. Täufel, C. Franzke und H. Hoppe; J. C. Riemersma und W. Stoutjesdijk; H. Sulser und O. Högl) 387
Bestimmung des Wasserbindungsvermögens von Fleisch (E. Gröschner, O. Hamann und M. Scharnbeck; R. Grau und R. Hamm; R. Hamm; F. Niinivaara und M. Pohja; M. Pohja und F. Niinivaara) 388
Vitamine (K. J. Hayden; M. Schmall, B. Senkowski, R. Colarusso, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer; J. B. Wilkie, S. W. Jones und O. L. Kline; O. Wiss und U. Gloor; E. N. Frankel, C. D. Evans und J. C. Cowan; E. N. Frankel, P. M. Cooney, C. D. Evans und J. C. Cowan) . . 388
Bestimmung von o-Oxydiphenyl in Apfelsinen (W. Thode) 390

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur (R. Glocker; K. Höll; R. Freier; R. Kaltofen, I. Pagels, K. Schumann und J. Ziemann) 206
Atmosphärische Luft (H. L. Helwig und Ch. L. Gordon; E. R. Quiram und W. F. Biller; J. C. Young, J. R. Parsons und H. E. Reeber; R. H. Cherry, G. M. Foley, C. O. Badgett, R. D. Eanes und H. R. Smith) . . 208
Bestimmung von Mikrogrammengen Gesamtschwefel in technischen Gasen (E. Abel und H. Barth; H. Stratmann). Mit 1 Textabbildung 209
Bestimmung von Schwefeloxyden in Abgasen (E. B. Seidman) 210
Wasser, Abwasser (W. F. Merrit; J. A. Gast und T. G. Thompson; H. Ambühl; D. M. Zall, D. Fisher und M. Q. Garner; O. Harva und O. Somersalo) 211
Bestimmung von Cu, Pb, Sn, und Sb in Bronze und Messing (B. Alfonsi; B. Alfonsi) 212
Durchführung der Spektralanalyse von Kupfer-Manganlegierungen (V. D. Kovalenko) 213
Polarographische Bestimmung von Kupfer, Wismut und Blei im reinsten Zink (K. Györbíró, R. Szegedi und I. Miklós) 213
Polarographische Bestimmung von Thallium-, Eisen- und Kupferspuren in hochgereinigtem Cadmiummetall (R. Carson) 213
Neutronenaktivierungsanalysen von Aluminiumlegierungen (W. A. Brooksbank jr., G. W. Leddicotte und J. A. Dean; G. F. Boyd; W. A. Brooksbank jr., G. W. Leddicotte und H. A. Mahlmann; G. W. Leddicotte und S. A. Reynolds; J. M. Hollander, I. Perlmann und G. T. Seaborg) 214
Einwirkung des Magnesiums als drittem Legierungsbestandteil auf die Bestimmung von Zink in Aluminium (T. Török und S. Cséti; J. van Calker) . 215
Bestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen (G. Selzer und M. Ariel) 215
Titrimetrische Aluminium- und Zinkbestimmung in Legierungen (Z. Holzbecher; Z. Holzbecher) 216
Colorimetrische Bestimmung von Spuren Thallium in Zinn-Cadmiumlegierungen (J. F. Woolley) 217
Bestimmung kleiner Mengen Seltener Erden im Uran (Ch. V. Banks, J. A. Thompson und J. W. O'Laughlin) 217
Volumetrische Thoriumbestimmung in Uranlegierungen mit Wolfram oder Titan (H. H. Willard, A. W. Mosen und R. D. Gardner) 218
Bestimmung von Molybdän in Uran, Molybdän-Uran- und Molybdän-Niob-Gemischen (C. O. Granger) 218
Titrimetrische Analyse von Weißmetall (L. J. Ottendorfer; J. Kinnunen und B. Wennerstrand; J. Körbl und R. Přibil) 219

Seite

Photometrische Bestimmung von Kupfer in Titan, Zirkonium und deren Legierungen (D. F. Wood und R. T. Clark) 220
Bestimmung von Kobaltspuren in Zirkonium- und Titanmetall (A. Mizuike und S. Hirano) 220
Photometrische Schnellbestimmung von Spuren Eisen in Reinstwismut (J. H. High und P. J. Placito) 221
Bestimmung von ThO_2 in thoriumhaltigem Wolframdraht (D. H. Wilkins). . 221
Spektrochemische Analyse von Wolfram-Hartmetallen (H. Hamaguchi, R. Kuroda und R. Negishi) 221
Eisen, Stahl (G. Graue, S. Eckhard und R. Marotz; F. Marion; F. Marion; T. Ikegami, Ô. Kammori und T. Jitsumatsu; H. G. Short und A. I. Williams; K. Ota; I. A. P. Scott und R. J. Magee; S. Meyer und O. G. Koch; F. A. Pohl; T. Ikegami und O. Kammori) 222
Chelatometrische Aluminium- und Eisenbestimmung in Ferrosilicium, Silicaten, Dinas, Dolomit, Magnesit und Basifrit (L. Brháček) 226
Bestimmung von Zirkonium in Ferrozirkon (S. Wakamatsu) 226
Spektralanalyse von Permalloy und anderen binären Legierungen (N. V. Bujanov und N. P. Kaminskaja; A. V. Lučenko und N. N. Sorokina; A. V. Borsova und N. N. Sorokina; L. I. Topalov) 227
Uran- und Kupferbestimmung im Brennmaterial für Homogenreaktoren (L. G. Farrar, P. F. Thomason und M. T. Kelley; G. L. Booman) . . . 227
Automatische spektralphotometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Uran, Thorium, Sulfat und Fluorid in Reaktorprodukten (O. Menis, D. L. Manning und R. G. Ball; J. S. Fritz und S. S. Yamamura; O. Menis, D. L. Manning und G. Goldstein) 228
Analyse verbrauchter Brennelemente von Atomkernreaktoren (C. E. Crouthamel, R. Heinrich und C. Gatrousis) 228
Bestimmung von Kupferspuren im Reaktorgraphit (K. Gorczyńska, D. Ciecierska, H. Walędziak) 229
Gaschromatographische Bestimmung von Verunreinigungen (Wasserstoff, Argon, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenmonoxyd) unter besonderer Berücksichtigung des Kühlgases eines Kernreaktors (D. G. Timms, H. J. Konrath und R. C. Chirnside) 229
Literatur (Society for Analytical Chemistry; Chemikerausschuß beim Steinkohlenbergbauverein in Essen) 276
Anwendung von Cyanat zur Analyse chromhaltiger Erze und Legierungen (E. Bishop) 277
Quecksilberbestimmung in Erzen mit kleinem Quecksilbergehalt (E. Kroužek und P. Povondra; V. Šedivec) 278
Impulserreger für die Spektralanalyse von Silicaten (V. V. Korolev und E. E. Vainštein) 278
Analyse von Silicaten (J. P. Riley, J. P. Riley) 278
Bestimmung von Spuren von Li in Gesteinen (A. A. Smales und R. K. Webster) 280
Bestimmung von Anatas- und Rutil im Titanweiß (J. Waňková; W. Hughes und H. Smith; G. Hashizume und Y. Hagino; R. A. Spurr und H. Myers) 281
Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink in Pyriten, Markasiten und Kiesabbränden (K. Lasiewicz und H. Zawadzka; W. C. Cooper und P. J. Mattern) 281
Analyse von natürlichem Flußspat (P. Povondra und J. Vébr; W. T. Schrenk und W. H. Ode 282
Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalksteinen und Dolomiten (J. Dereń, J. Haber und J. Nedoma) 283
Automatische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Dolomit und Kalkstein (H. V. Malmstadt und D. P. Hadjihoannou) 283
Schnellbestimmung von Calium in Agglomeraten, Kalkstein, Dolomit und Schlacken (V. D. Konkin) 284

Seite

Röntgendiffraktometer zur Beurteilung von Bauxiten (F. Rohner) 285
Bestimmung von Titan und Eisen in titanhaltigen Tonen von Braunkohlenlagerstätten (J. Gottfried; A. M. Morley und J. K. Wood) 285
Bodenuntersuchung (H. W. Scharpenseel; I. D. Davidson und P. Feigelson; B. L. Funt; C. G. White und S. Helf; W. Frercks und D. Puffe; H. Riehm und B. Ulrich; P. Schachtschabel; H. Riehm, B. Ulrich und M. Ulrich; P. Schachtschabel und U. Schwertmann; P. Schachtschabel; G. Brugger) 286
Magnesiumbestimmung in verschiedenen Lösungen (R. L. Mitchell und R. O. Scott; R. O. Scott und A. L. Ure) 288
Düngemittel (E. D. Schall; E. M. Epps und J. C. Burden; M. Matsubara; H. N. Wilson; C. H. Perrin; W. A. Morgan und E. F. Harford; E. J. Fox und W. J. Geldard) 288
Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Zinksulfidphosphoren (J. F. Cosgrove, R. P. Bastian und G. H. Morrison) 290
Bestimmung von Calcium und Magnesium in Hochofenschlacken und feuerfestem Material (V. Kuhn; J. Patton und W. Reeder) 291
Bestimmung von Eisen(III), Aluminium, Calcium und Magnesium neben Mangan(II) in Schlacken (Y. Endo) 291
Bestimmung adsorbierter Alkalien in synthetischem Braunstein (Z. Řezáč und M. Adamec) 292
Bestimmung kleiner Mengen Bariumsulfat im Elektrodenmaterial für Bleiakumulatoren (F. F. Mislavskaja und Š. G. Melamed) 292
Bestimmung von Lanthan in technischen Produkten (O. Menis, T. C. Rains und J. A. Dean) 292
Bestimmung von Tantal und Niob in Titandioxydpigmenten (L. G. Stonhill; R. A. Mercer und R. A. Wells; E. C. Hunt, A. A. North und R. A. Wells; E. C. Hunt und R. A. Wells; A. E. O. Marzys) 293
Bestimmung von Germanium in Teeraschen (M. Malinek) 293
Selenbestimmung von Materialen der Schwefelsäurefabrikation (F. N. Kel'man) 293
Spektrochemische Analyse auf bestimmte Elemente in Pflanzenasche (A. Strasheim und R. J. Keddy) 294
Bestimmung von DDT in pflanzlichem Material und in Bodenproben (J. T. Martin und R. F. Batt; M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller; E. T. Illing und W. H. Stephenson) 294
Bestimmung von Arsen in Anthrazit-Kohlenaschen (R. H. Hall und H. L. Lovell). Mit 1 Textabbildung 295
Papierchromatographische Verfahren zur Trennung der Chloroplasten-Pigmente (Z. Šesták) 296
Metallgehalt von Siccativen (C. A. Lucchesi und C. F. Hirn) 296
Zinkbestinmung in Kautschuk (S. Urbasch; F. Oehlmann) 297
Bestimmung von freiem Schwefel in Kautschuk und Gummichemikalien (O. Rozací; G. H. Proske; F. C. Poulton und L. Tarrand; S. Harrison und D. Harvey) 297
Bestimmung von Tris-nonylphenyl-phosphit (A. C. Nawakowski) 298
Bestimmung von Maleinsäuregruppen in Polyestern (P. D. Garn und H. M. Gilroy) 298
Bestimmung von Aluminium und Titan in Niederdruckpolyäthylen (G. P. Fratkina) 299
Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Titan in Normaldruckpolyäthylen-Polymerisationskatalysatoren (H. Martin und J. Stedefeder) 299
Analyse von Aminformaldehydharzen (J.-C. Morath und J. T. Woods) . . 300
Bestimmung von Hexamethylentetramin in Preßmassen (B. Beranová und S. Hudeček; K. Dušek und S. Hudeček) 300
Bestimmung von Ketonen in Lacklösungsmitteln (G. G. Esposito und M. H. Swann) 301
Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure in alkalischen Reinigungsmitteln und Detergentien (P. Leman) 301

Seite

Bestimmung des Diäthylesters der Diäthylmalonsäure, des Diäthylesters der Monoäthylmalonsäure und des Diäthylesters der Malonsäure in technischem Diäthylmalonsäurediäthylester (Z. Bellen und B. Sekowska) 302
Analyse technischer Gemische von Nitroverbindungen (J. Pospíšil, Z. Deyl und V. Ettel; V. Ettel, J. Pospíšil und Z. Deyl; J. Franc und J. Latinák; J. Franc) 302
Analyse von Hydrolyseprodukten von Organophosphat-Insecticiden (F. W. Plapp und J. E. Casida; J.-P. Ebel; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) 303
Bestimmung von Cellulose und Kohleresten in technischem Müllkompost (L. J. Mebius; F. C. Gerretsen und W. A. C. Campen; B. Kurmies) . . . 303
Bestimmung von Nicotin in Tabakrauch (A. H. Laurene und T. G. Harrell; J. A. Bradford, W. R. Harlan und H. R. Hanmer). Mit 1 Textabbildung 304
Genaue Aschebestimmung in Teeren und aschenarmen Teerpechen (L. Wnękowska und J. Leśniak) 458
Eignungsprüfung höherer Phenolfraktionen von (Braun-)Kohlenteeren (V. Vorobjov; I. M. Kolthoff und F. A. Bovey; J. Haslam, S. M. A. Whettem und G. Newlands) 458
Analyse von Phenolen und Kohlenwasserstoffen mittels Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (L. Sokol; A. I. M. Keulemans, A. Kwantes und G. W. A. Rijnders) 459
Chromatographische Bestimmung von Phenol in technischem o-Kresol (V. Lakota; J. Franc) 460
Bestimmung kleinster Mengen Gesamtstickstoff in Petroleumdestillaten (G. R. Bond jr. und C. G. Harriz; G. R. Bond jr. und C. G. Harriz) 461
Erdöl und Erdölprodukte (F. D. Rossini, B. J. Mair und A. J. Streiff; B. J. Mair, S. P. Davidson, N. C. Krouskop und F. D. Rossini; E. Terres, K. Esser und C. Schott; E. Terres; M. L. Whisman und B. H. Eccleston; W. R. Lewis, F. W. Quackenbush und T. DeVries; D. Liederman, J. E. Bowen und O. I. Milner) 461
Polarographische Bestimmung von 2,2′-Azo-bis-isobutyronitril in Vinylbutyl- und Methylmethacryläther (M. I. Bobrova und A. N. Matveeva-Kudraševa) 464
Nachweis von monomerem ε-Caprolactam im Caprolactam-Polymer (K. Czerepko und L. Jaroszewicz; K. Czerepko und L. Sikorska-Tomicka; H. Zahn und B. Wollemann) 464

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Anwendung von Mischindicatoren in der pharmazeutischen Analyse (M. Zahradníček, D. Sekerková und S. Benešová) 60
Bestimmung von Kaliumnitrat in der Reinsubstanz und in Augenwässern, die noch Silberdiacetylalbuminat enthalten (M. Šaršúnová) 61
Photometrische Bestimmung von gebundenem und metallisch-kolloidalem Silber in Argirol, Protargol, Kollargol und Targesin (D. G. Constantinescu und M. Bercovici) 61
Bestimmung von Barbituraten unter Verwendung des Kationenaustauschers Amberlite (E. B. L. M. van Nispen tot Pannerden; W. Kamp) 62
Papierchromatographisches Verhalten von ^{131}J-markiertem Jodpropylidenglycerin (G. F. Hoffnagle, C. N. Sideri und A. Osol) 62
Bestimmung von Dinatrium-Caliumäthylendiamintetraacetat (C. Hennart und E. Merlin) 62
Papierchromatographisches Verhalten einiger, das Zentralnervensystem beeinflussender Arzneistoffe (C. Dumont und J.-R. Boissier) 63
Bestimmung von Nemural (L. Šafařík; Z. Blažek) 63
Spektrophotometrische Bestimmung von 6-Chlor-7-sulfanil-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxyd (G. Ferrari und E. Marcon) 64
Mikrochemische Kristallreaktionen von Sulfaverbindungen (H. M. Romijn) . . 64
Untersuchung von Artane (Arthan) (S. Negritescu-Arizan; C. W. Pifer und E. G. Wollish) 64

Seite

Maßanalytische Bestimmung von Nicotinsäure in pharmazeutischen Präparaten unter Zuhilfenahme von Wofatit (K. Howorka) 65
Colorimetrische Bestimmung von D-Pulegon (D. H. E. Tattje) 65
Bestimmung von 3-Methoxy-4-hydroxy-benzilidenhydrazid der Isonicotinsäure (L. Šafařík und V. Špinková; H. Zeidler) 66
Glykoside (P. Tantivatana und S. E. Wright; K. J. Harkiss und G. J. Rigby; M. Kučera) 66
Alkaloide (M. Wiewiórowski, M. D. Bratek und E. Drzewiecka; R. Munier und M. Macheboeuf; G. Dušinský und T. Čavaňák; R. Paris und G. Faugeras; W. Poethke und E. Pechmann; R. Fischer und S. Ghabo; M. Pöhm; O. F. Uffelie und M. M. Nijland; E. G. C. Clarke; E. G. C. Clarke und M. Williams). Mit 3 Textabbildungen 67
Ätherische Öle (Y.-R. Naves und A. Odermatt; Y.-R. Naves; Y.-R. Naves; P. Ardizio und S. Favre; Y.-R. Naves und A. Odermatt) 73
Nachweis von Penicillin auf mikroskopisch-chemischem Wege (L. Rosenthaler und F. Lüdy) 73
Papier- und Säulenchromatographie der Streptothricin-Antibiotica (M. I. Horowitz und C. P. Schaffner) 73
Literatur (K. Bodendorf; M. Březina und P. Zuman) 230
Analytische Chemie im Dienste der Pharmazie und Medizin (C. E. Foster). . 230
Prüfung von Petroläther, Benzin und Weingeist auf Benzol (L. Rosenthaler; E. Linke; L. Rosenthaler) 231
Nachweis sowie Differenzierung von Barbitursäurederivaten (W. G. Penprase und J. A. Biles; W. G. Penprase und J. A. Biles) 231
Quantitative anodische Chronopotentiometrie an einer Platinelektrode (J. D. Voorhies und N. H. Furman) 232
Colorimetrische Bestimmung von Rutin und Quercitrin (J. Davídek und J. Fragner) 233
Farbreaktion zwischen 4-Aminophenazon und Phenolen in Gegenwart von Kaliumhexacyanoferrat(III) (C. A. Johnson und R. A. Savidge) 233
Alkaloide (L. Kum-Tatt, R. A. Rockerbie und L. Levi; Levi, Oestreicher und Farmilo; G. B. Marini-Bettòlo und G. C. Casinovi; C. A. Johnson und C. J. Lloyd; H. Erkut; M. Macheboeuf und Mitarb.; R. Munier und M. Macheboeuf; Ch. C. Fulton; V. Parrák, J. Ružičková, O. Lišková und F. Machovičová, R. Paris und G. Faugeras; K. G. Krebs und N. Futscher) 233
Bestimmung von Kalium-Penicillin, Procain-Penicillin und Benzathin-Penicillin (A. Holbrook) 237

4. Analyse von biologischem Material

Trennung und Bestimmung von Kupfer und Kobalt in biologischem Material (A. Smoczkiewiczowa und W. Mizgalski; A. Smoczkiewiczowa und W. Mizgalski) 73
Hochfrequenztitration von normalem Kaninchenserum (K. Saha und S. N. Chaudhuri; S. N. Mukerjee) 74
Bestimmungsmethode von polyungesättigten Säuren in Lipiden des Plasmas und der Gewebe (R. T. Holman und H. Hayes) 74
Chromatographische Trennung jodierter Schilddrüsenprodukte im menschlichen Harn (E. I. Shaw und R. Goldsby) 75
Bestimmung von N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid (B. Gassmann und A. Scheunert; W. J. M. Holman und D. J. [de] Lange) 76
Trennung, Dosierung und Untersuchung von Radioaktivität der Ribonucleotide ohne vorherige Reinigung der Ribonucleinsäuren (M. Ledig, J. D. Weil und P. Mandel; P. Mandel, J. D. Weill und M. Ledig; J. D. Weill, M. Ledig und P. Mandel) 76
Bestimmung des Serumtrypsins (G. L. Nardi) 77
Turbidimetrische Bestimmung von Lysozym im tierischen Magensaft (M. E. Goldberg und G. V. Rossi; A. N. Smolelis und S. E. Hartsell; O. E. Lobstein und S. J. Fogelson) 77

Seite

Photometrische Mikrobestimmung der Acetylcholinesterase in Serum und Erythrocyten (W. Pilz; W. Pilz) 78
Colorimetrische Bestimmung der Plasmatakalase-Aktivität G. B. Dobkin und M. D. Glantz) 79
Bestimmung des Adrenalins und Noradrenalins in Menschen-, Affen- und Hundeblutplasma (G. F. Mangan jr. und J. W. Mason; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone) 79
Kritischer Vergleich der Methoden zur Bestimmung des Wirkungswertes von Papain (J. Delmotte-Plaquée) 80
Oscillographische Polarographie der Nucleinsäuren und ihrer Bestandteile (E. Paleček) 159
Nachweis der β-Glucuronidase auf der Hautoberfläche (G.-K. Steigleder) . 159
Bestimmung der Plasmaaminoxydaseaktivität (F. L. Humoller, F. A. Majka, A. J. Barak, J. D. Stevens und J. M. Holthaus; S. Akerfeldt) 160
Bestimmung der Aktivität von Bakterienhyaluronidase (H. Greiling) . . . 160
Aminosäuren (J. Przybylska, Z. Kocialkowski und R. Wiewiorowski; D. P. Schwartz; H. R. Roberts, M. G. Kolor und W. Bucek; E. F. McFarren; K. R. Bhattacharya; K. R. Bhattacharya, J. Datta und D. K. Roy; P. Z. Anthony und J. E. Geever; E. C. Kendall und A. E. Osterberg) 237
Steroide (M. Prusiková; O. Ortiz Manchado) 240
Literatur (D. Glick; H. M. Sinclair; R. Neher) 305
Bestimmung von Magnesium in Blutserum und Urin (P. Pignard und J. Delga) 306
Bestimmung von Calcium in biologischem Material (A. A. Henly und R. A. Saunders) 306
Analyse von Blasensteinen (H. O. Nicholas) 307
Organische Quecksilberverbindungen (D. V. Carter und G. Sykes; V. L. Miller, D. Lillis und E. Csonka) 307
Nachweis von Plutoniumablagerungen beim Menschen (N. L. Dockum, E. J. Coleman und G. Vogt) 308
Bestimmung von säurelöslichen Phosphorverbindungen in Kinderblut (M. Rohdewald und M. Weber; M. Rohdewald und M. Weber) 309
Mikrobestimmung von Vanadium in biologischem Material (W. Pilz) 309
Fortlaufende Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes des Blutes in vivo (F. Kreuzer und C. G. Nessler jr.; L. C. Clark jr.) 310
Gleichzeitige Bestimmung von ^{51}Cr und ^{131}J in doppelt markiertem Blut (R. Adams, J. C. Woodward, M. G. Crane und J. E. Holloway; J. E. Francis, P. R. Bell und C. C. Harris) 310
Bestimmung von Chlorid in Körperflüssigkeiten (M. Stern, H. Schwachman, T. S. Licht und A. J. de Bethune) 310
Bestimmung von Bromiden in biologischen Flüssigkeiten (D. Kaplan und I. Schnerb; J. H. van der Meulen) 310
Bestimmung kleinster Mengen Jod in biologischem Material (K. Rodgers und D. B. Poole; G. H. Ellis und G. D. Duncan A. Lein und N. Schwartz) 311
Bestimmung von proteingebundenem Jod in Serum (P. Vilkki; S. B. Barker, M. J. Humphrey und M. H. Soley) 312
Bestimmung von proteingebundenem radioaktivem Jod (L. K. Christensen) 313
Bestimmung von Eisen im Serum) V. T. Positano und L. L. Wiesel) 313
Optimale Bedingungen zur Äthanolbestimmung in Körperflüssigkeiten (L. Wilkinson) 314
Nachweis von Ketonkörpern in Urin- und Serumproben (H. M. Free, R. R. Smeby, M. H. Cook und A. H. Free) 314
Nachweis von Aceton in biologischen Flüssigkeiten (T. W. Stanley) 314
Bestimmung von Aceton, Acetessigsäure und β-Hydroxybuttersäure in biologischen Flüssigkeiten (W. L. Bloom; M. Somogyi) 315
Bestimmung von Parathion und p-Nitrophenol in biologischem Material (A. T. H. van der Meulen; P. R. Averell und M. V. Norris; S. von Eicken) 315

Seite

Papierelektrophoretische Analyse der Serumglobuline (T. D. Ullmann, J. Kleeberg und E. Heimann-Hollaender; O. Weltmann) 316
Bestimmung von Tartronsäure im Gewebe (L. G. Wesson) 317
Hexosebestimmung in Serumproteinen (M. Schönenberger, H. Kellner, H. Südhof und H. Haupt; J. Tillmanns und K. Philippi) 318
Bestimmung und Verteilung von Chlorchinon im menschlichen Gewebe (R. W. Prouty und K. Kuroda) 318
Titration von Heparin (M. Herbain; M. Burstein und A. Guinand) 318
Colorimetrische Bestimmung der Porphyrine im Urin (T. C. Chu und E. J.-H. Chu; T. C. Chu und E. J.-H. Chu) 319
Bestimmung von Billirubin im Serum Neugeborener (D. White und G. A. Haidar und J. G. Reinhold; H. Ducci und C. J. Watson) 319
Trennung von Nucleotiden durch Ionophorese (R. Bergkvist; R. Bergkvist) 320
Bestimmung von Acylase (M. A. Mitz und R. J. Schlueter) 320
Apparat zur Analyse von Respirationsgasen (F. Struss und T. Quasdorf; T. M. Carpenter, R. C. Lee und A. E. Finnerty; R. Schiemann; A. Krogh) 390
Spektrophotometrische Bestimmung von Evans Blau bei Hämolyse und Trübung (L. H. Hamilton) 390
Bestimmung des Blutvolumens (Ch. J. Hlad jr. und R. Tanz) 391
Wäßrige Permanganatlösung als Filter für die flammenphotometrische Bestimmung von Kalium (K. Jaroszewicz) 391
Kupferbestimmung in biologischem Material (K. Scharrer und E. Schaumlöffel; R. W. Turkington und F. M. Tracy) 391
Eisenbestimmung im Urin (M. J. Seven und R. E. Peterson) 392
Ermittlung des Verhältnisses der organischen zu den anorganischen Bestandteilen in Knochen (G. P. Vose) 393
Zusammensetzung der Fettstoffe der Arterien-(Aorten-)wand (C. J. F. Böttcher, J. G. Keppler, C. C. Ter Haar Romeny-Wachter, E. Boelsma-van Houte und C. M. van Gent; B. Borgström; D. L. Fillerup und J. F. Mead) 393
Bestimmung der Gesamtfettstoffe in der Cerebrospinalflüssigkeit (W. W. Tourtellotte, A. J. Vander, B. A. Skrentny und R. N. deJong; W. R. Bloor; E. Robins, O. H. Lowry, K. M. Eydt und R. E. McCaman; W. Albers und O. H. Lowry; O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr und R. J. Randall) 393
Rundfilterchromatographie von Phosphatiden (R. F. Witter, G. V. Marinetti, L. Heicklin und M. A. Cottone; G. V. Marinetti, R. F. Witter und E. Stotz; G. Rouser, G. V. Marinetti, R. F. Witter, J. F. Berry und E. Stotz; R. F. Witter, G. V. Marinetti, A. Morrison und L. Heicklin) 394
Bestimmung von Carnitin in biologischem Material neben Cholin und Betain (S. Friedman) 395
Colorimetrische Bestimmung von Sphingosin in Lipoiden (T. Sakagami) . . . 395
Bestimmung von Phenylbrenztraubensäure im Harn (A. Følling und S. Sydnes) 396
Elektrophorese von Erdnußproteinen (H. R. Cama, D. A. Malik und R. Nath; S. Balasundaram, H. R. Cama, D. A. Malik und C. Venkateshan) . . . 396
Unterdrückung elektroendosmotischer Effekte bei der Elektrophorese von Serumproteinen in Gelen (S. A. Karjala; O. Smythies; O. H. Lowry, N. J. Rosenbrough, A. L. Farr und R. J. Randall) 397
Zweidimensionale elektrochromatographische Trennung von Eiweißen, Fetten und Kohlenhydraten in Humanserum (Z. Pučar und M. Petek; Z. Pučar, M. Keler-Bačoka und M. Petek; M. Keler-Bačoka, Z. Pučar und M. Petek) 397
Elektrophorese von Proteinen in einem Dichtegradienten (P. A. Charlwood und A. H. Gordon; H. Svensson, L. Hagdahl und K. D. Lerner) . . . 398
Xylosebestimmung in Urin und Serum (J. Schmör) 398
Bestimmung von Glucose in Fischblut (L. R. Murrell und P. F. Nace) . . . 399

Seite

Titrimetrische Bestimmung von Glucose in biologischen Flüssigkeiten mit Äthylendiamintetraacetat (H. V. Street) 399
Bewertung von Glucosebestimmungen in unbehandelten Serumproben (M. Weissman und B. Klein) 400
Bestimmung von Aldosacchariden in Körperflüssigkeiten (E. Hultman) . . . 400
Nachweis und Bestimmung von Harnporphyrinen (K. Schwandt; R. Kehl und B. Günter) 400
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus der Fakultät für Ingenieurwesen der Universität Bologna und aus dem wissenschaftlich-technischen Forschungslaboratorium E.N.I., San Donato Milanese (Mailand), Italien

Zur spektrometrischen Bestimmung von Titanspuren mit einem neuen spezifischen Reagens

Von

P. M. Strocchi und P. Rebora

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Februar 1959)

Einleitung

Die Bestimmung des in Mikro- und Submikrokonzentrationen vorliegenden Titans stellt ein Problem dar, das besonders in der letzten Zeit von bedeutendem Interesse für die analytische Chemie ist. Für den Analytiker wäre es oft außerordentlich bequem, über ein zuverlässiges Verfahren zu verfügen, das es gestattet, obiges Element in Verdünnungen bis zu 0,5 μg/ml herab zu bestimmen, möglichst ohne vorherige Abtrennung von den anderen Begleitelementen.

Die bisher verwendeten colorimetrischen und spektrometrischen Methoden unterliegen fast durchweg starken Interferenzen durch andere Elemente, oder ihre geringe Empfindlichkeit läßt die Anwendung zur Spurenanalyse nicht zu. In Tab. 1 (S. 2 u. 3) ist eine Übersicht über die bekanntesten Reagentien zur Titanbestimmung, ihre Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten gegeben.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Bestimmung von Spurentitan in Materialien verschiedener Herkunft, das keiner der fast allen bisher bekannt gewordenen Methoden eigenen Beschränkungen unterliegt. Im besonderen haben wir uns bemüht, ein Verfahren auszuarbeiten, das, ohne vorherige Abtrennung des Titans von anderen Elementen, unmittelbar auf das Probestück angewandt werden kann und weiterhin durch seine Einfachheit im Gebrauch und seine hohe Empfindlichkeit zu Routinebestimmungen des in der Größenordnung von einigen Mikrogramm/Gramm vorliegenden Titans geeignet ist. Die von uns angewandte Verbindung, die wir als spezifisches Reagens für Titanbestimmungen vorschlagen, und deren Eigenschaften wir weiter unten angeben, ist das dihydroxymaleinsaure Salz des Hydroxylamins.

Untersuchungsbedingungen

Für die spektrophotometrischen Messungen wurde ein Beckman-Spektrometer, Modell DU, mit Corexzellen von 10 mm Schichtdicke benutzt. Zur p_H-Kontrolle diente ein mit einer Glaselektrode versehenes Jonosis-Gerät Typ P3.

Tabelle 1. *Wichtigste Eigenschaften der zur spektrophotometrischen Titanbestimmung angewandten Reagentien*

Reagens	Wellenlänge mμ	Empfindlichkeit μg/cm²	Interferenzen	Bemerkungen	Literatur
Wasserstoffperoxyd	546	1,4	Fe, V, Mo, Cr, Ni, F, Cl, PO_4, Ca-, Sr-, und Basulfate, usw.	Die Farbstärke ist gegen Temperaturveränderungen empfindlich und wird in Abwesenheit von Eisen kaum von der Entwicklungszeit beeinflußt. Das Beersche Gesetz gilt bis 50 μg Ti/ml	4, 10, 15a, c
Wasserstoffperoxyd	450	0,1	dgl.	dgl.	
Wasserstoffperoxyd	400	0,07	dgl.	dgl.	
Tiron (Natriumsalz der 1,2-Dihydroxy-3,5-benzoldisulfonsäure)	410	0,003	Cu, Cr, Mo, V, W und andere Elemente	Die Farbstärke ist vom p_H-Wert der Lösung zwischen 4,3 und 9,6 unabhängig. Das Beersche Gesetz gilt bei genügender Reagenskonzentration	4b, 12, 15c, 19
Chromotropsäure (4,5-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure)				Die der maximalen Extinktion entsprechende Wellenlänge wird von dem p_H-Wert der Lösung, der Reagenskonzentration, dem Konzentrationsverhältnis Reagens/Titan und der Entwicklungszeit bedeutend beeinflußt	1, 2, 8, 9, 17
in verd. Schwefelsäure	450	0,003	Cr, Mn, Fe, V, Zr		
in konz. Schwefelsäure	535	0,012	Cr, Ta, Ni, V, F	dgl.	
Salicylsäure	Gebrauch eines Colorimeters empfehlenswert	0,12	NO_3, NO_2, MnO_7, CrO_4; andere Interferenzen nicht vollständig kontrolliert	Die Farbstärke hängt von der Schwefelsäure- und Reagenskonzentration ab und ist gegen die Entwicklungszeit außerordentlich empfindlich	11, 16

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Sulfosalicylsäure	445	0,022	Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Cu, V, Zn stören nicht. Andere Interferenzen wurden nicht vollständig kontrolliert	Die Farbstärke wird von der Entwicklungszeit und von Licht nicht beeinflußt. Die Komplexextinktion bleibt zwischen p_H 3 und p_H 4,9 unverändert.	14, 20, 21
Thymol	440	0,016	Fe, W	Die Farbstärke verändert sich mit der Temperatur und ist von der Schwefelsäurekonzentration im Gebiet über 79,4 Gew.-% unabhängig.	3, 5, 6
Gallussäure	295	0,002	Fe, Mo, U, W, Cr, Al, Be, Th, Zn, Mn, Ni, Co, Ca	Das Reagens ist durch die starken Interferenzen praktisch unbrauchbar	4c, 18
Gallussäure	370	0,003	dgl.	dgl.	
Ascorbinsäure	360	0,012	F und (in Konzentrationen über 100 µg/ml) Mo, V, Si und PO_4	Die Farbstärke ist von der Entwicklungszeit unabhängig. Eine genaue p_H-Kontrolle erübrigt sich, solange der p_H-Wert das Gebiet zwischen 3,5 und 6 nicht überschreitet. Das Beersche Gesetz ist gültig.	7
* Dihydroxymaleinsäure	400	–	–	Die Farbstärke hängt bedeutend vom p_H-Wert der Lösung und von der Entwicklungszeit ab. Die Entwicklungszeit bedingt daher den niedrigen Genauigkeitsgrad (3 %).	13

Das Reagens bestand aus einer frisch zubereiteten wäßrigen Lösung des dihydroxymaleinsauren Hydroxylamins. Das in festem Zustand lichtgeschützt und in der Kälte aufbewahrte Salz wurde aus analysenreiner Dihydroxymaleinsäure (Fluka), die vorher einer nochmaligen Reinigungsoperation unterzogen wurde, und analysenreinem Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt.

Die Titanprobelösung wurde aus analysenreinem K_2TiF_6 Merck erhalten, das sich durch wiederholtes Abdampfen mit Schwefelsäure in einer Platinschale bis zur Entwicklung weißer Dämpfe in Sulfat umwandelt. Der Rückstand wurde in einem Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt, wodurch eine 0,5 mg/ml Titan enthaltende Lösung gewonnen wurde, die durch weitere Verdünnungen zur Bereitung von Lösungen bekannten Titers diente.

Die Kontrolle der so bereiteten Lösungen wurde unmittelbar in der konzentrierten Lösung mit Kupferron ausgeführt.

Die Lösungen der zur Interferenzuntersuchung angewandten Elemente wurden aus ihren analysenreinen Salzen hergestellt.

Meßergebnisse und ihre Besprechung

Die ausgeführten Untersuchungen haben bewiesen, daß das Absorptionsspektrum der das Titaniumion (Ti^{4+}) und das dihydroxymaleinsaure Salz des Hydroxylamins (das wir weiterhin TR = Titan-Reagens nennen werden) enthaltenden Lösungen nicht nur von der Konzentration des Ti^{4+}-Ions, sondern auch von der Konzentration des Reaktionsmittels, vom p_H-Wert des Mediums und von der Entwicklungszeit des Komplexes abhängt.

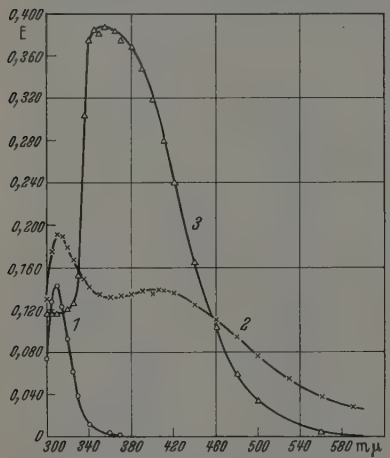

Abb. 1. Extinktionskurven von Lösungen verschiedenen Ti^{4+}- und TR-Gehalts bei einem p_H-Wert von 2,15 und einer Entwicklungszeit von 25 min in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Kurve *1* $c_{Ti} = 0$, $c_{TR} = 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ m; Kurve *2* $c_{Ti} = 0{,}12 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{TR} = 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ m; Kurve *3* $c_{Ti} = 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{TR} = 3{,}73 \cdot 10^{-3}$ m

In der Absicht, die günstigsten Arbeitsbedingungen zu finden, bei denen bei einer bestimmten Wellenlänge die Extinktion des Komplexes nur von der Konzentration des zu bestimmenden Ions abhängt, ist die von den einzelnen Faktoren und von den etwaigen Interferenzen der Fremdionen ausgeübte Wirkung untersucht worden.

Konzentration des Reagenses

Abb. 1 zeigt die Absorptionsspektren von Lösungen, die TR allein und in Gegenwart von Ti^{4+}-Ionen in verschiedenen Konzentrationen enthalten. Es ist bemerkenswert, daß sich höchstwahrscheinlich wenigstens zwei Komplexverbindungen bilden können, daß aber bei genügend hohen Konzentrationen des

Reagenses im Verhältnis zur Titankonzentration nur einer dieser Komplexe vorliegt. Diese Bedingungen entsprechen der Kurve 3, die bei TR- und Ti-Konzentrationen von $3{,}73 \cdot 10^{-3}$ bzw. $0{,}04 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter erhalten worden ist; die Bedingungen erfahren auch bei höheren Reagenskonzentrationen keine Veränderung.

Der sich bei diesen Konzentrationsbedingungen bildende Komplex wird nun für analytische Zwecke ausgenutzt. Das ihm entsprechende Absorptionsmaximum befindet sich bei 355 mμ, während die für die Bestimmung angewandte Wellenlänge etwas größer, und zwar gleich 400 mμ, gewählt worden ist, um die Interferenz durch Vanadium möglichst einzuschränken.

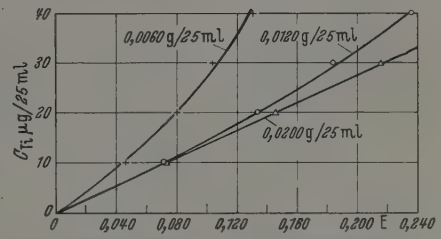

Abb. 2. Extinktionskurven von Ti^{4+}-Lösungen mit TR verschiedener Konzentration, bei einem p_H-Wert von 2,75, einer Wellenlänge von 400 mμ und einer Entwicklungszeit von 25 min in Abhängigkeit von der Titankonzentration

Die Ergebnisse einer Untersuchung zur unmittelbaren Bestimmung der bei einer Wellenlänge von 400 mμ, einer Entwicklungszeit von 25 min und einem p_H-Wert von 2,75 von der Reagenskonzentration auf den Extinktionswert des Titankomplexes ausgeübten Wirkung zeigt Abb. 2. Es darf behauptet werden, daß für Reagenskonzentrationen von $3{,}73 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter (gleich 0,0200 g/25 ml) das Beersche Gesetz bei Titankonzentrationen der Größenordnung bis 35 μg/25 ml gilt.

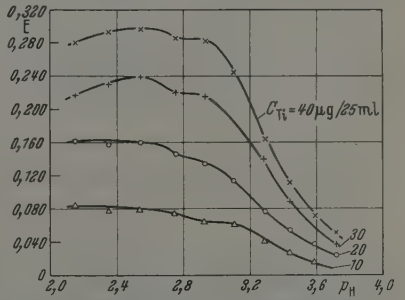

Abb. 3. Extinktionskurven von Ti^{4+}-Lösungen verschiedener Konzentration mit TR (c_{TR} = 0,0200 g/25 ml) bei einer Wellenlänge von 400 mμ und einer Entwicklungszeit von 25 min in Abhängigkeit vom p_H-Wert

Wasserstoffionenkonzentration der Lösung

Der p_H-Wert übt einen großen Einfluß auf den Extinktionswert aus. Abb. 3 zeigt die Kurven der Extinktionsveränderung als Funktion des p_H-Werts bei verschiedenen Titankonzentrationen unter Beibehaltung der Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahls (400 mμ), der Entwicklungszeit des Komplexes (25 min) und der TR-Konzentration (0,0200 g/25 ml).

Zu analytischen Zwecken wurde der p_H-Wert von $2{,}75 \pm 0{,}05$ gewählt, und zwar auf Grund von folgenden Überlegungen:

Der Extinktionswert ist hoch, wodurch eine ausgezeichnete Empfindlichkeit des Verfahrens erreicht wird.

Bei niedrigeren p_H-Werten kommt die Abhängigkeit des Extinktionswerts von der Entwicklungszeit stärker zum Ausdruck, wodurch der durch diesen Faktor bedingte Fehler ansteigt.

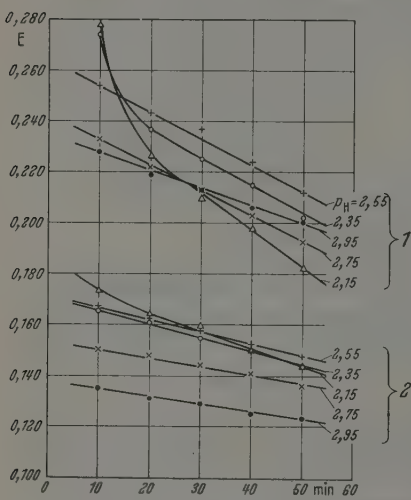

Abb. 4. Extinktionskurven für zwei Ti^{4+}-Lösungsserien verschiedener Konzentration (Serie 1: c_{Ti} = 30 μg/25 ml; Serie 2: c_{Ti} = 20 μg/25 ml) mit TR (c_{TR} = 0,0200 g/25 ml) bei einer Wellenlänge von 400 mμ in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit und vom p_H-Wert

In Anbetracht der Kurvenform bedingt eine Änderung des p_H-Werts in dem von uns gewählten Intervall nur geringe Veränderungen des Extinktionswerts.

Entwicklungszeit des Komplexes

Die ausgeführten Bestimmungen des Extinktionswerts bei verschiedenen Entwicklungszeiten haben bewiesen, daß eine gegenseitige Abhängigkeit zwischen diesen beiden Größen besteht. Bei jeder Konzentration sinkt der Extinktionswert mit der Zeit ab, und zwar stärker bei niedrigeren p_H-Werten.

Abb. 4 zeigt zwei Kurvenserien Extinktion-Entwicklungszeit für verschiedene p_H-Werte und zwei verschiedene Titankonzentrationen bei Konstanthaltung der Wellenlänge des einfallenden Lichtstrahls (400 mμ) und der TR-Konzentration (0,0200 g/25 ml).

Untersuchung der Interferenzen

Die Untersuchung der von den wichtigsten Elementen, vor allem von den kohlenstoffhaltigen Substanzen ausgeübten Wirkung auf die durch 20 μg/25 ml Ti^{4+} hervorgerufene Extinktion, ergibt die in Tab. 2 angeführten Werte, die sich auf die Bestimmungen beziehen, die nach dem im folgenden geschilderten Verfahren ausgeführt worden sind.

Die Wellenlänge und die Entwicklungszeit des Komplexes werden gerade auf Grund der Prüfung der durch Vanadium und Eisen hervorgerufenen Interferenzen gewählt; die Abb. 5 u. 6 zeigen die Extinktion-Wellenlängen-Kurve für Vanadium und die Extinktion-Entwicklungszeit-Kurve für Eisen, die die Wahl dieser beiden Parameter rechtfertigen.

Tabelle 2. *Spektrophotometrische Titanbestimmung mit TR: Einfluß der gewöhnlich in kohlenstoffhaltigen Substanzen enthaltenen Elemente auf die durch 20 µg Ti^{4+} bedingte Extinktion*

Hinzugefügte Elemente			Verhältnis Element/Ti	Extinktion E	Δ E	
Zeichen	Verbindung	Menge µg			Absolutwert	%
—	—	—	—	0,149	—	—
V	NH_4VO_3	5	0,25	0,144	— 0,005	— 3,5
V	NH_4VO_3	10	0,5	0,149	0,000	0,0
V	NH_4VO_3	20	1	0,149	0,000	0,0
V	NH_4VO_3	200	10	0,165	+ 0,016	+ 10,7
Fe	$Fe_2(SO_4)_3$	20	1	0,142	— 0,007	— 4,7
Fe	$Fe_2(SO_4)_3$	200	10	0,146	— 0,003	— 2,0
Cr	K_2CrO_4	10	0,5	0,148	— 0,001	— 0,7
Cr	K_2CrO_4	100	5	0,142	— 0,007	— 4,7
Mg	$MgSO_4$	10	0,5	0,147	— 0,002	— 1,3
Mg	$MgSO_4$	100	5	0,149	0,000	0,0
Ca	$CaSO_4$	50	2,5	0,143	— 0,006	— 4,0
Ca	$CaSO_4$	200	10	0,143	— 0,006	— 4,0
Sr	$SrSO_4$	~ 50	~2,5	0,155	+ 0,006	— 4,0
Ba	$BaSO_4$	~ 8	~0,4	0,139	— 0,010	— 6,7
Al	$Al_2(SO_4)_3$	20	1	0,135	— 0,014	— 9,4
Al	$Al_2(SO_4)_3$	100	5	0,109	— 0,040	— 26,8
Cu	$CuSO_4$	10	0,5	0,155	+ 0,006	+ 4,0
Cu	$CuSO_4$	100	5	0,160	+ 0,011	+ 7,4
Ni	$NiSO_4$	10	0,5	0,147	— 0,002	— 1,3
Ni	$NiSO_4$	100	5	0,156	+ 0,007	+ 4,7
Mn	$MnSO_4$	10	0,5	0,143	— 0,006	— 4,0
Mn	$MnSO_4$	100	5	0,117	— 0,032	— 21,5
Si	Na_4SiO_4	10	0,5	0,142	— 0,007	— 4,7
Si	Na_4SiO_4	100	5	0,143	— 0,006	— 4,0
F	NaF	10	0,5	0,143	— 0,006	— 4,0
F	NaF	100	5	0,123	— 0,026	— 17,5
V	NH_4VO_3	20	1			
Fe	$Fe_2(SO_4)_3$	20	1			
Ca	$CaSO_4$	20	1	0,146	— 0,003	— 2,0
Al	$Al_2(SO_4)_3$	20	1			
Si	Na_4SiO_4	20	1			

Aus Obengesagtem ist nun die hohe Selektivität des Verfahrens und seine unmittelbare Anwendbarkeit in all den Fällen, bei denen der Gehalt an Fremdionen die auf Grund der angegebenen Ergebnisse abschätzbaren Grenzen nicht überschreitet, wie z. B. im Fall der kohlenstoffhaltigen Materialien, Peche, Teere u.s.w., klar zu ersehen.

Eichkurve und Empfindlichkeit des Verfahrens

Nach der weiter unten geschilderten Arbeitsvorschrift sind mit 10, 20, 30, 40 und 50 µg/25 ml Ti^{4+} enthaltenden Lösungen Versuche ausgeführt worden, um die Genauigkeit des Verfahrens zu bestimmen und die Eichkurve aufzustellen. Auf Grund von acht Versuchen für jede untersuchte

Konzentration ergibt sich eine Standardabweichung von etwa 0,005 Extinktionseinheiten für das ganze Gebiet, was etwa 0,6 μg/25 ml Ti entspricht. Der Standardfehler der Mittelwerte der Extinktion für eine Serie von 8 Einzelbestimmungen beträgt ungefähr 0,002 Extinktionseinheiten für das ganze Gebiet, was 0,24 μg/25 ml Ti entspricht.

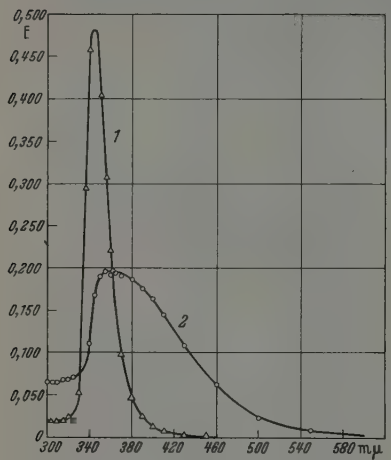

Abb. 5. Extinktionskurven einer V^{5+}-Lösung ($c_V = 0{,}16 \cdot 10^{-3}$ m) (Kurve *1*) und einer Ti^{4+}-Lösung ($c_{Ti} = 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ m) (Kurve *2*) mit TR ($c_{TR} = 3{,}73 \cdot 10^{-3}$ m) bei p_H 2,75 in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Auf Grund der erhaltenen Werte ist die in Abb. 7 gezeigte Eichkurve aufgestellt worden.

Ohne weiter auf das Problem einzugehen, zeigt die unmittelbare Betrachtun gder Eichkurve, daß das Beersche Gesetz für Ti^{4+}-Konzentrationen bis etwa 35 μg/25 ml praktisch als gültig angesehen werden muß; die Eichkurve ist aber bis 50 μg/25 ml aufgestellt und verwertet worden.

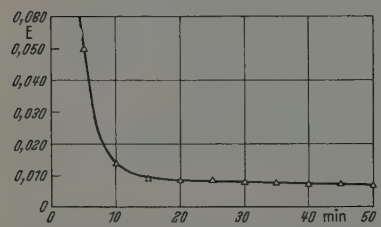

Abb. 6. Extinktionskurve der Fe^{3+}-Lösung ($c_{Fe} = 200$ μg/25 ml) mit TR ($c_{TR} = 0{,}0200$ g/25 ml) bei p_H 2,75, Wellenlänge 400 mμ in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit

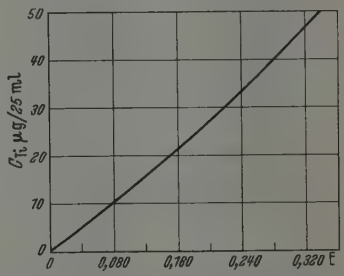

Abb. 7. Eichkurve zur spektrophotometrischen Bestimmung des Titans mit TR. Experimentelle Werte:

c_{Ti} (μg/25 ml)	10	20	30	40	50
Ext., Mittelwerte ($\pm$ 0,002)	0,076	0,149	0,217	0,281	0,336

Definiert man die spektrophotometrische Empfindlichkeit nach Sandell[15b] als die in Mikrogrammen ausgedrückte Titanmenge, die in einer Säule von 1 cm² Querschnitt eine Extinktion von 0,001 Extinktionseinheiten ergibt, so errechnet sich:

$$S = \frac{c \cdot 1}{1000 \cdot E} = 0{,}0053 \ \mu g/cm^2, \text{ worin}$$

S = spektrophotometrische Empfindlichkeit, c = Konzentration in Mikrogramm/Milliliter, l = Schichtdicke in Zentimeter, E = Extinktion entsprochen.

Die praktische Empfindlichkeit, definiert als in Mikrogramm/Milliliter ausgedrückte Titankonzentration, die einen der Standardabweichung gleichen Extinktionswert ergibt, ist für eine Schichtdicke von 1 cm gleich

$$S' \simeq 0{,}024\ \mu g/ml.$$

Beschreibung des vorgeschlagenen Verfahrens

Bereitung des Reagenses

Die analysenreine Dihydroxymaleinsäure wird nach der Entfärbung mit aktivierter Kohle durch Fällung mit 10%iger Schwefelsäure aus alkoholischer Lösung einer nochmaligen Reinigung unterzogen. Drei Teile der so gereinigten Säure werden in 100 Teilen 95%igem Äthylalkohol gelöst und mit 4,5 Teilen analysenreinem in 25 Teilen Wasser gelöstem Hydroxylaminchlorhydrat umgesetzt.

Es bildet sich ein weißer Niederschlag (TR), der filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Zur Bereitung der Reagenslösung löst man 0,2857 g der Substanz in 100 ml destilliertem Wasser bei p_H 6—7.

Die so vorbereitete Lösung ist einige Stunden lang haltbar.

Arbeitsvorschrift zur Analyse

10 ml einer titanhaltigen, mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung werden auf den p_H-Wert 2,40 $\pm$ 0,05 eingestellt und dann in einen Meßkolben von 25 ml Inhalt eingefüllt. Man gibt 7 ml Reagenslösung hinzu und füllt zur Marke auf. Die so erhaltene Lösung hat nun einen p_H-Wert von 2,75. Nach einer Entwicklungszeit von 25 $\pm$ 1 min wird die Extinktion gemessen und mit einer in gleicher Weise hergestellten, aber reagensfreien Lösung verglichen.

Schlußbemerkung

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann das Dihydroxylaminsalz der Dihydroxymaleinsäure als spezifisches Reagens zur spektrophotometrischen Bestimmung des Titans in Gegenwart von Vanadium, Eisen, Chrom, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer, Nickel, Silicium und in weiten Grenzen von Aluminium, Mangan und Fluor empfohlen werden.

Außer der oben erwähnten Selektivität besitzt das beschriebene Verfahren die Vorzüge der Empfindlichkeit, Einfachheit und raschen Ausführung, was nicht zuletzt auf die Wasserlöslichkeit des Reagenses zurückzuführen ist. Die einzigen Veränderlichen, die einer sorgfältigen Kontrolle bedürfen, sind der p_H-Wert der Lösung und die Entwicklungszeit des Komplexes.

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über die bekanntesten Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Titanspuren und die dafür

gesetzten Grenzen, schlagen die Verfasser als neues Reagens das Dihydroxylaminsalz der Dihydroxymaleinsäure vor, das nicht nur eine höchst spezifische Wirkung ausübt, sondern auch die Vorzüge einer großen Empfindlichkeit und Einfachheit im Gebrauch besitzt.

Die Verfasser untersuchen den Einfluß von verschiedenen Faktoren (Konzentration des Reagenses, Konzentrationsverhältnis von Reagens und Ti^{4+}, p_H-Wert der Lösung, Entwicklungszeit, Interferenzen) auf die spektrophotometrischen Eigenschaften des Titandihydroxymaleinsäurekomplexes, die erreichte Empfindlichkeit und den Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes.

In der vorliegenden Arbeit schildern die Verfasser das vorgeschlagene Verfahren, womit es meistens ohne vorherige Trennung gelingt, kleinste Mengen von Ti^{4+} (bis zu 0,025 μg/ml) in schwach saurer Lösung zu bestimmen.

Literatur

[1] Brandt, W. W., u. A. E. Preiser: Analyt. Chemistry **25**, 567 (1953); vgl. diese Z. **145**, 62 (1955). — [2] Endredy, A. V., u. F. Brugger: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 263 (1942). — [3] Fernández-Cellini, R., u. T. Batuccas-Rodríguez: An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B **51**, 409 (1955); vgl. diese Z. **151**, 56 (1956). — [4] Fresenius, W., u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie III, Bd. IVb. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1950. a) S. 82—96, b) S. 97—98, c) S. 109. — [5] Ginsberg, H.: Metallwirtschaft **16**, 1107 (1937). — [6] Griel, J. V., u. R. J. Robinson: Analyt. Chemistry **23**, 1871 (1951); vgl. diese Z. **137**, 229 (1952/53). — [7] Hines, E., u. D. F. Boltz: Analyt. Chemistry **24**, 947 (1952); vgl. diese Z. **139**, 437 (1953). — [8] Klinger, P., u. W. Koch: Arch. Eisenhüttenwes. **13**, 127 (1939); vgl. diese Z. **126**, 124 (1943). — [9] Klinger, P., W. Koch u. G. Blaschczyk: Angew. Chem. **53**, 537 (1940); vgl. diese Z. **126**, 120 (1943). — [10] Lange, B.: Kolorimetrische Analyse, S. 224—228. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1956. — [11] Müller, J. H.: J. Amer. chem. Soc. **33**, 1506 (1911). — [12] Potter, G. V., u. C. E. Armstrong: Analyt. Chemistry **20**, 1208 (1948). — [13] Rodden, C.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. S. 474. McGraw-Hill, New York, 1950. — [14] Saarni, K., u. S. Suikkanen: diese Z. **143**, 112 (1954). — [15] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, II ed. Intersci. Publ. Inc., New York, 1950. a) S. 572 –76, b) S. 49—50, c) S. 649. — [16] Schenk, M.: Helv. chim. Acta **19**, 1127 (1936). — [17] Sommer, L.: Chem. Listy **51**, 875 (1957); vgl. diese Z. **159**, 439 (1957/58). — [18] Venkateswarlu, Ch., S. M. Das u. V. T. Athavale: Proc. Indian Acad. Sci. **40** A, 260 (1954); vgl. diese Z. **149**, 202 (1956). — [19] Yoe, J. H., u. A. R. Armstrong: Analyt. Chemistry **19**, 100 (1947). — [20] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **139**, 92 (1953). — [21] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **157**, 17 (1957).

Prof. Dr. Paolo M. Strocchi, Bologna, Via Oberdan 37 (Italien)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Vanadametry*

Vanadametric Determination of Phthalocyanines

By
G. Gopala Rao and T. P. Sastri

(Received March 12, 1959)

The phthalocyanins have come into great prominence as pigments because of their high tinctorial power, the brilliance and beauty of their shades, and great fastness to light, heat, acids and alkalis. They possess special properties, which make them indispensable for certain purposes. Because of their fastness to lime, they are used in the manufacture of distempers and water paints, intended for application to freshly plastered walls. Their fastness to alkalis enables them to be used for colouring viscose in the mass. On account of their stability to heat, the phthalocyanines are useful for colouring thermosetting plastics. Among the many hundreds of phthalocyanine derivatives, which have been described, three members have come into wide use, namely, the metal-free phthalocyanine [Monastral Fast Blue G (I.C.I.) or Heliogen Blue G (Farbenfabriken Bayer)], Copper phthalocyanine [Monastral Fast Blue BS (I.C.I.) or Heliogen Blue B (Farbenfabriken Bayer)], and the highly chlorinated copper phthalocyanine [Monastral Fast Green G (I.C.I.) or Heliogen Green G (Farbenfabriken Bayer)]. The phthalocyanines are insoluble pigments, which require special methods of dispersion to realise their full tinctorial value. However, the sulphonated phthalocyanines are readily dispersed in water. In oxidation reactions, phthalocyanine consumes one atom of oxygen per mole, forming 4 moles of phthalimide and 4 moles of ammonia, in accordance with the equation:

$$(C_8H_4N_2)_4H_2 + 7\,H_2O + (O) = 4\,C_8H_5O_2N + 4\,NH_3$$

Reaction with Potassium Permanganate

Dent, Linstead and Lowe have found that the amount of potassium permanganate taken up by phthalocyanine in a direct titration corresponds to much more than what is actually required for the oxidation of the two hydrogen atoms within the phthalocyanine ring. Dissolving a known weight of the pigment in concentrated sulphuric acid, and liberating the same again by dilution with ice water, they titrated the resulting finely

* See also Z. analyt. Chem. **165**, 36, 195 (1959).

dispersed pigment with 0.05 N potassium permanganate at the boiling point. By such a procedure, they obtained for copper phthalocyanine and the metal-free phthalocyanine, results too high. The errors were attributed to the autocatalytic decomposition of permanganate at the high temperature adopted for the titration.

Reaction with Ceric Sulphate

The same authors have reported the use of ceric sulphate for the estimation of phthalocyanines. Good results are stated to have been obtained with this reagent, by means of the following procedure.

A known weight (about 0.3 g) of the finely divided compound was treated with a little dilute sulphuric acid and a known excess of exactly 0.01 N ceric sulphate solution. The bulk of the pigment rapidly disappeared. To ensure the completion of the reaction, the solution was kept at 60° C until clear, any lumps being crushed. 0.1 N ferrous ammonium sulphate equivalent to the original amount of ceric sulphate was then added and the excess ferrous salt titrated with 0.1 N ceric sulphate using Xylene cyanol FF as indicator. The color changes from greenish yellow to brown in the presence of excess of ceric salt. The formal ceric titre is equivalent to the amount utilized to oxidise the phthalocyanine. To obtain the phthalocyanine in a finely divided condition, Dent et al. recommend dissolving the pigment in concentrated sulphuric acid and reprecipitating it with ice.

We have also carried out a few estimations of copper phthalocyanine and metal-free phthalocyanine with ceric sulphate by the procedure of Linstead et al. The method has been found to give accurate results but we have noticed the following disadvantages.

1. The method recommended by Dent et al. for obtaining the pigment in a finely divided form is somewhat cumbersome in practice.

2. Under the conditions proposed, it is difficult to control the reaction so that the oxidation of the metal-phthalocyanines stops at a stage, when only two equivalents of oxygen per mole are consumed.

Vanadametric Determination

We have now investigated the use of sodium vanadate for the oxidimetric determination of phthalocyanines. We have made a comparative study of the relative ease of oxidation of (1) copper phthalocyanine tetra sulphonic acid (2) unsulphonated copper phthalocyanine and (3) metal-free phthalocyanine. By systematic investigation of the different factors like acidity, temperature and time of oxidation, we have established the optimum conditions for the quantitative determination of these compounds.

We have found that syrupy phosphoric acid is a good substitute for concentrated sulphuric acid for the realisation of the insoluble phthalocyanine pigments in a finely divided form. It obviates the difficulty involved in the dilution of the concentrated sulphuric acid solution of the pigment and the consequent need for effecting the dilution in ice. When

dissolved in syrupy phosphoric acid and subsequently treated with sulphuric acid of the desired strength, the pigment is easily obtained in a finely dispersed form.

Experimental

Phthalocyanines

The copper phthalocyanine and metal-free phthalocyanine used in this investigation have been kindly supplied by Messrs. Imperial Chemical Industries Ltd. The authors gratefully acknowledge the gift of these chemicals. The samples are stated to be very pure. Their purity has been checked up by the authors by carrying out sample determinations with standard ceric sulphate by the method due to Dent, Linstead and Lowe.

The copper phthalocyanine tetra sulphonic acid used in this study has been kindly supplied by Dr. Vollmann of Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Germany.

Vanadametric Determination of Metal-free Phthalocyanine, Copper Phthalocyanine, and Copper Phthalocyanine Sulphonic Acid

We have found that *metal-free phthalocyanine* exhibits marked resistance to oxidation by sodium vanadate. In the following experiments, a known weight of the pigment (about 60 mg) is triturated with syrupy phosphoric acid and then treated with an excess of a standard solution of sodium vanadate and sufficient sulphuric acid to reach the proposed normality and the mixture heated on the boiling water bath for a known interval of time. The solution is then cooled and the unreacted vanadate titrated with a standard Mohr's salt solution. A blank experiment is simultaneously carried out without the pigment. The difference between the two titres corresponds to the amount of sodium vanadate that has reacted with the pigment. The progress of the reaction with time at various concentrations is shown by the results in Table 1 (p.14).

The results in Table 1 indicate that the speed of oxidation of metal-free phthalocyanine with vanadate increases with increasing acid concentration; and that it is possible to achieve complete oxidation of the dye by heating for 90 min in 10 N sulphuric acid medium. Further experiments have shown that if the vanadate concentration is doubled, it is possible to complete the oxidation by heating for an hour in 10 N sulphuric acid, or for about 90 min in 8 N sulphuric acid. In view of these experiments, a procedure is recommended for the vanadametric estimation of metal-free phthalocyanine. Through blank experiments, it was ascertained that under the conditions now prescribed phthalimide, which is formed as the oxidation product, does not react with sodium vanadate.

Experiments similar to those described above have been conducted using *copper phthalocyanine* in place of the metal free phthalocyanine. It is observed that although copper phthalocyanine reacts very slowly with vanadic acid in the cold, it reacts somewhat more rapidly than the

metal-free phthalocyanine at the higher temperatures. In 8 N sulphuric acid medium and under identical concentrations of reactants, copper phthalocyanine is completely oxidized in 30 min, whereas the metal-free phthalocyanine is oxidised only to the extent of 94.1%. Moreover, it is

Table 1. *Influence of Time and Sulphuric Acid Concentration*
About 60 mg of the pigment + 10 ml of syrupy phosphoric acid + 10 ml of 0.05 N sodium vanadate + X ml of 20 N sulphuric acid + water to make up to 60 ml

Acid concentration N	Time of reaction min	Amount of metal-free phthalocyanine taken g	Amount of metal-free phthalocyanine found g	Percentage reacted
4	15	0.0587	0.0454	77.3
4	30	0.0623	0.0510	81.8
4	60	0.0618	0.0555	89.8
6	15	0.0607	0.0540	88.9
6	30	0.0677	0.0626	92.4
6	60	0.0672	0.0636	94.6
8	15	0.0590	0.0544	92.2
8	30	0.0672	0.0632	94.1
8	60	0.0671	0.0649	96.7
10	15	0.0645	0.0590	92.4
10	30	0.0610	0.0581	95.2
10	45	0.0608	0.0588	96.8
10	60	0.0602	0.0589	97.9
10	90	0.0615	0.0616	100.2

also observed that as the sulphuric acid concentration or the vanadate concentration is increased the results obtained are higher than the theoretical, showing that the oxidation proceeds beyond the phthalimide stage. We have found that in 6 N sulphuric acid, the reaction is under control for wide variations of concentration of reactants and time of reaction.

Table 2. *Vanadametrie Determination of Metal-free Phthalocyanine*

Amount of metal-free phthalocyanine taken g	Amount of metal-free phthalocyanine found g
0.0653	0.0653
0.0591	0.0589
0.0664	0.0665
0.0631	0.0629
0.0583	0.0584

Table 3. *Vanadametric Determination of Copper Phthalocyanine*

Amount of copper phthalocyanine taken g	Amount of copper phthalocyanine found g
0.0605	0.0604
0.0617	0.0619
0.0602	0.0600
0.0563	0.0561
0.0601	0.0604

Further experiments have shown that *copper phthalocyanine tetrasulphonic acid* is more readily oxidised than copper phthalocyanine. It is completely oxidised by heating with excess of sodium vanadate on the

boiling water bath for 30 min even in 1.0 N sulphuric acid. If the concentration of sulphuric acid is increased to 2 N the reaction is completed within 5 to 10 min. We have observed that if the acid concentration is increased beyond 4 N and the time of heating extended to 15 min, copper phthalocyanine sulphonic acid may be oxidised beyond the phthalimide stage.

Procedure. About 60 mg of the pigments are accurately weighed and triturated with 10 ml of syrupy phosphoric acid (this step can be omitted in the case of the sulphonic acid). Then the finely dispersed pigment is treated with 20 ml of about 0,05 N sodium vanadate solution (10—20 ml for the sulphonic acid) and enough 20 N sulphuric acid to make the desired normality, as is 10 N, 6 N and 2 N for metal-free phthalocyanine, copper phthalocyanine and copper phthalocyanine sulphonic acid, respectively. The volume is made up to 60 ml and the mixture is heated on a boiling water bath for 60 min, 30 min and 5—10 min, respectively. After cooling the unreacted vanadate is determined by titration with a standard solution of Mohr's salt. A blank is carried out under identical conditions, but omitting the pigment. The difference in the two titre values corresponds to the amount of pigment taken.

Table 4. *Vanadametric Determination of Copper Phthalocyanine-tetrasulphonic Acid*

Millimols of Cu-PTS taken (ceric sulphate method)	Cu-PTS found by indirect vanadametric method
0.0181	0.0181
0.0362	0.0361
0.0621	0.0619
0.1087	0.1083
0.1243	0.1236
0.1448	0.1452

The Tables 2, 3 and 4 give the results of some typical assays.

Summary

1. The vanadametric determination of phthalocyanines has now been investigated. By systematic investigation of the influence of different factors like acidity, temperature and time of reaction, we have established the optimum conditions for the quantitative determination of metal-free phthalocyanine, copper phthalocyanine and copper phthalocyanine tetrasulphonic acid. We have found that the insoluble metal-free phthalocyanine and copper phthalocyanine can be obtained in a finely dispersed and reactive form by trituration with syrupy phosphoric acid and subsequent treatment with sulphuric acid of the desired strength.

2.The copper phthalocyanine tetrasulphonic acid is more readily oxidized by sodium vanadate in sulphuric acid medium than copper phthalocyanine and the copper phthalocyanine is more readily oxidized than the metal-free phthalocyanine. The metal-free phthalocyanine requires for complete oxidation one hour heating at 98—100° C with excess of 0.05 N sodium vanadate in 10 N sulphuric acid, the copper phthalocyanine requires one hour heating at 98—100° with excess of sodium vanadate

in 6 N sulphuric acid, and the copper phthalocyanine tetrasulphonic acid requires one hour heating under the same conditions in 2 N sulphuric acid.

One of the authors, Dr. T. P. SASTRI, desires to thank the Ministry of Education, Government of India for the award of a Senior Research Scholarship.

References

DENT, C. E., R. P. LINSTEAD and A. R. LOWE, J. chem. Soc (London) **1934**, 1033.

Prof. G. GOPALA RAO, D. Sc., Head of the Chemistry Department, Andhra University, Waltair, India

---

Aus dem Institut für angewandte Botanik der Universität Tübingen

Eine Chromatographierkammer mit einfacher thermischer Abschirmung

Von
KURT EGGER und WERNER ENSSLIN

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. März 1959)

Für aufsteigende und für absteigende Chromatographie sind eine Reihe ungeschützter wie auch thermokonstanter Kammern entwickelt worden. Bedarf an hohem Fassungsvermögen (z.B. für Serienanalysen) bedingt den Bau größerer Kammern; diese mit einem Thermostaten zu versehen führt jedoch zu kostspieligen Konstruktionen. Die auffallendsten Störungen an Chromatogrammen lassen sich auf thermische Einflüsse während des Entwickelns zurückführen. Deshalb wird auf Thermokonstanz meist großer Wert gelegt, insbesondere bei Verwendung sehr harter, langsam saugender Papiere.

Im folgenden wird aber gezeigt, daß für die Erzielung einwandfreier Chromatogramme strenge Temperaturkonstanz unwesentlich ist. Nach unseren Erfahrungen kommt es vielmehr auf die Ausschaltung bestimmter Komponenten des Temperaturgradienten an. Dieser Forderung entspricht die nachfolgend beschriebene Kammer, die hohes Fassungsvermögen bei kleinen Abmessungen mit wirksamem Schutz gegen störende Temperaturgefälle verbindet.

I. Thermische Störungen des Papierchromatogramms

Sie gliedern sich in drei Faktoren:

a) Horizontale Komponente des Temperaturgradienten. Ihr zur Papierfläche tangentialer Anteil bewirkt einen ungleichmäßigen Verlauf der Fließmittelfront. An den relativ wärmeren Stellen verdampft mehr

Lösungsmittel als in der Umgebung. Die Laufstrecke ist hier verringert, während gleichzeitig ein erhöhter Durchfluß an Lösungsmittel stattfindet. Diese beiden Vorgänge erhöhen die R_f-Werte an den betreffenden Stellen. Die benachbarte Laufspuren werden aus der Vertikalen in Richtung auf das Minimum der Front hin abgelenkt. Selbst innerhalb eines Chromatogramms sinkt damit die Vergleichbarkeit der R_f-Werte.

b) Vertikale Komponente des Temperaturgradienten. Bei gleicher Laufstrecke findet bei verschiedenen vertikalen T.-G. unterschiedlicher Fließmitteldurchfluß statt. Daraus resultieren unterschiedliche R_f-Werte gleicher Substanzen in verschiedenen Chromatogrammen. Innerhalb eines Chromatogramms bleibt die Vergleichbarkeit der R_f-Werte erhalten.

c) Dampfdruckverteilung. Die Inhomogenität in der räumlichen Verteilung der Dampfdrucke der Fließmittelkomponenten — auch bei Ausschaltung äußerer Temperatureinflüsse — steigt mit der Asymmetrie in der Anordnung der verdampfenden Flächen. Allein bei rotationssymmetrischer Anordnung entsteht ein Verdampfungsgleichgewicht, das den linearen Verlauf der Front nicht stört.

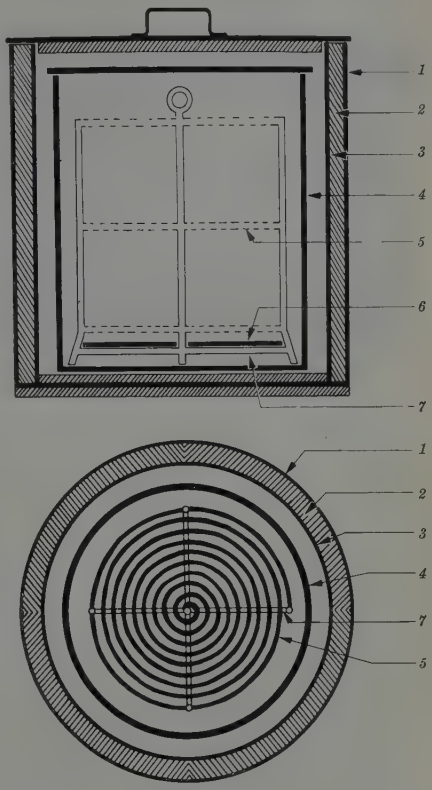

Abb. 1. Skizze der Chromatographierkammer. *1—3* Isoliermantel: *1* äußerer Metallmantel, *2* Isoliermaterial, *3* innerer Metallmantel. *4* Kammer (zylindr. Glasgefäß). *5—7* Chromatogrammhalter: *5* Spirale, *6* eingelegte Glasscheibe, *7* Verbindungssteg

II. Abschirmung der thermischen Störungen

Alle Teile werden rotations-symmetrisch angelegt. Die eigentliche Kammer (Abb. 1 u. 2) ist ein dickwandiger Glaszylinder mit geschliffenem Rand. Das Gefäß wird durch Auflegen einer Glasplatte dicht geschlossen. Das Lösungsmittel wird

ohne besondere Einrichtung in das Gefäß eingebracht. Die Kammer wird von einem doppelten Metallmantel mit eingelegter Isolierschicht (Glaswolle) umgeben. Der zirkulare Temperaturausgleich im Metallmantel erfolgt wesentlich schneller als der Wärmeaustausch mit der Umgebung. Verspiegelung des Metalls sowie Verwendung zweier Mäntel mit isolierender Zwischenschicht verstärken den Effekt. Das Isoliergefäß wird durch einen einfachen Metalldeckel abgeschlossen, ebenso wird der Boden des Gefäßes nur einfach ausgeführt. Die vertikal verlaufenden Störungen werden dadurch ausreichend abgeschirmt.

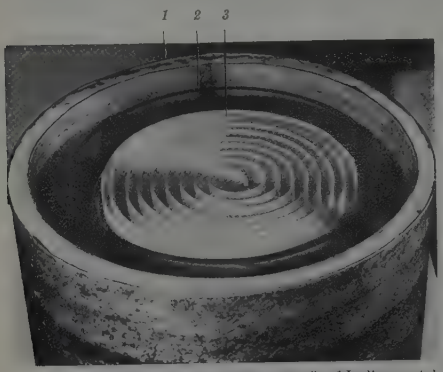

Abb. 2. Schräg-Einsicht in das geöffnete Gerät. *1* Isoliermantel, *2* Glastrog, *3* eingestellte Chromatogramme

In der Umgebung der Kammer zeitlich persistierende Temperaturgefälle werden durch diese Anordnung genau so wirkungsvoll ausgeschaltet wie durch eine Einrichtung zur Erhaltung konstanter Temperatur. Zeitliche Schwankungen des Temperaturniveaus werden jedoch, wenn auch stark gedämpft, aufgenommen. Die jeweilige Angleichung der Innentemperatur erfolgt jetzt aber streng radial.

III. Anordnung der Chromatogramme

Die Papiere werden zur aufsteigenden Entwicklung spiralig aufgerollt in die Kammer eingestellt. Diese Anordnung wird durch einen Halter erzielt, der aus mehreren horizontal übereinander liegenden Spiralen aus Glasrohr besteht. Es genügen schon zwei in etwa 20 cm Abstand gehaltene Spiralen; mit drei Spiralen wird die Führung des Papiers soweit verbessert, daß der lichte Abstand zwischen zwei benachbarten Windungen auf 5 mm herabgesetzt werden kann. In einer Kammer mit 28 cm Innendurchmesser lassen sich auf diese Weise Chromatogramme mit einer Gesamtbreite von 4,20 m (sieben Normalbögen) einstellen.

Der mehrstöckige Halter wird durch vier 3 cm lange Füße vom Boden der Kammer abgehoben. Durch eine horizontale Verbindung der Füße mit der zentralen Achse wird das Gerät stabilisiert. Auf die Verbindungsstege werden zwei halbkreisförmige Glasscheiben aufgelegt, die zum Aufstellen der Chromatogramme dienen. So wird erreicht, daß das Papier im Halter ohne direkte Fixierung lagert und sich während der Fließmittelaufnahme ohne Formänderung ausdehnen kann. Nach dem Entwickeln werden die Chromatogramme im Halter getrocknet und brauchen in feuchtem Zustand nicht berührt zu werden.

Dr. K. Egger u. Dr. W. Ensslin,
Institut f. angew. Botanik der Universität Tübingen, Wilhelmstr. 5

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Derivatographische Untersuchung von Arzneipulvern und granulierten Arzneimitteln

Von

F. Paulik, L. Erdey und G. Takács

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. März 1959)

Die Kenntnis des Feuchtigkeitsgehaltes von Arzneipulvern und granulierten Arzneimitteln und dessen richtige Regulierung spielen bei der Tablettierung eine wesentliche Rolle[2]. In der Praxis zeigt sich nämlich, daß die Tablette zerstäubt, wenn der Wassergehalt der zur Tablettierung herangezogenen granulierten Substanz niedriger ist als der optimale, daß sie dagegen im Hohlstempel festklebt, wenn der Wassergehalt zu hoch ist. Die Kontrolle des Wassergehaltes ist jedoch mit den in der Praxis bis jetzt üblichen Methoden nicht immer genau durchführbar, besonders dann nicht, wenn das Wasser in der zu untersuchenden Substanz auf verschiedene Art gebunden ist (mechanisch, durch Adsorption, mittels Gitterenergie oder durch andere Nebenvalenzbindungen). Der bei der Tablettierung als Füllstoff angewandte Milchzucker enthält z. B. neben dem mechanisch gebundenen Wasser auch 1 Mol Kristallwasser. Die Tablettierbarkeit der mit Milchzucker vermischten Substanz wird offensichtlich von dem auf verschiedene Weise gebundenen Wasser nicht im gleichen Maße beeinflußt. Es ist wahrscheinlich, daß nur dem mechanisch und durch Adsorption gebundenen Wasser des Milchzuckers eine Rolle zukommt. Die Schwierigkeiten der Feuchtigkeitsbestimmung ergeben sich eben aus den Unterschieden in der Abspaltbarkeit des auf verschiedene Weise gebundenen Wassers.

Die im Trockenschrank durchgeführte Wasserbestimmung führt nur dann zu richtigen Ergebnissen, wenn die zu untersuchende Substanz das Wasser nur auf einerlei Weise, z. B. mechanisch gebunden, enthält. Liegt aber außerdem auch Kristallwasser vor, wie im Milchzucker, und hat das Kristallwasser bei der Temperatur des Trockenschrankes schon eine bedeutende Dampftension, so sind die Trocknungsergebnisse von den Untersuchungsumständen (Trocknungsdauer, Temperatur, relativer Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre usw.) abhängig. In diesem Falle kann man wegen Überlagerung der beiden Vorgänge beim Wasserverlust nicht zu richtigen Resultaten gelangen.

Die Trocknungseinrichtung nach Brambender sucht die oben erwähnten Fehler durch Automation des Trocknungsprozesses, durch Trocknen und Wägen im geschlossenen Luftraum sowie durch die allgemeine Standardisierung der Trocknungsumstände nach Möglichkeit zu beseitigen. In der Praxis führt jedoch auch dieses Verfahren nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Die aquametrische Methode von Karl Fischer[6] ist wie bekannt genau und verläßlich. Da sie aber bloß den Gesamtgehalt an Wasser erfaßt und nicht das auf verschiedene Art gebundene Wasser selektiv zu bestimmen gestattet, ist die Methode im Falle des Milchzuckers nicht anwendbar. Die derivatographische Methode[12] erweist sich auch in diesem Falle als gut geeignet. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über unsere diesbezüglichen Forschungsergebnisse.

Experimenteller Teil

Die Konstruktion und *Arbeitsweise* des Derivatographen sowie die Ausführung der Messungen beschrieben wir in einer früheren Mitteilung[12] ausführlich. Unsere jetzigen Untersuchungen wurden in Stickstoffatmosphäre mit nur 0,1—0,2 g Prüfgut durchgeführt; bei Anwendung größerer Einwaagen schäumte nämlich die Milchzuckerschmelze unter der Einwirkung der entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukte aus dem Tiegel heraus. Die Ofentemperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 3° C/min gesteigert.

Mit Hilfe des Apparates wurden die Temperatur des Prüfgutes (*T*), dessen Gewichtsänderung (*TG*), die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung (*DTG*) und die Enthalpieänderung simultan gemessen bzw. als Funktionen der Zeit registriert. Die derivatographischen Kurven der Thermogramme wurden als Funktionen der Temperatur des Prüfgutes dargestellt.

In Abb. 1 sind die *DTA*-, *DTG*- und *TG*-Kurven einer reinen Milchzuckerprobe wiedergegeben. Die Abb. 2a—c (S. 25) stellen dagegen die *TG*- und *DTG*-Kurven der in Tab. 2 (S. 24) aufgezählten granulierten Proben verschiedener Zusammensetzung dar. Da letztere Untersuchungen nur zwecks Feuchtigkeitbestimmung vorgenommen worden sind, werden sie im Temperaturgebiet zwischen 20—250° C und dementsprechend bei höherer Meßempfindlichkeit der Waage durchgeführt.

Das mechanisch gebundene Wasser und der Kristallwassergehalt der granulierten Proben wurden auf Grund unserer Thermogramme derart bestimmt, daß die Minima der *DTG*-Kurven (bei 110 und 185° C), also diejenigen Punkte, an welchen die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung die geringste war, auf die *TG*-Kurve projiziert wurden. Unsere diesbezüglichen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Um unsere Ergebnisse zu kontrollieren, führten wir die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes unserer Proben mit Hilfe der Karl-Fischerschen Methode[6] aus. Wir versuchten außerdem, nur den mechanisch gebundenen Wassergehalt dieser Muster derart zu ermitteln, daß die granulierten Proben 2, 5 und 10 Std lang bei 102° C im Trockenschrank getrocknet wurden. Die mit Hilfe dieser beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 ebenfalls angegeben.

Diskussion

Die Untersuchung der *DTA*-Kurve führt uns im Zusammenhang mit der pyrolytischen Zersetzung der fraglichen Substanz zu verschiedenen thermodynamischen Erkenntnissen. Durch die derivatographische Unter-

suchung können wir unter denselben Umständen die Enthalpieänderung messen und außerdem auch die Gewichtsänderung der Probe beobachten. Im Zusammenhang mit der Analyse der Zerfallsprodukte und ergänzt durch infrarote, spektrographische oder röntgenographische Untersuchungen kann also die derivatographische Prüfung dazu verhelfen, den außerordentlich verwickelten Zerfallsmechanismus der organischen Verbindungen näher kennenzulernen.

Unter gegebenen Versuchsumständen verliert der reine Milchzucker, wie man dem Verlauf der *DTG*-Kurve (Abb. 1) entnehmen kann, zwischen 20—110° C seinen mechanisch bzw. durch Adsorption gebundenen Wassergehalt und zwischen 110 und 185° C seinen Kristallwassergehalt. Bevor die Substanz schmilzt, beginnt bei 185° C schon die Zersetzung des Milchzuckers, die sich in drei voneinander gut abgesonderten Stufen abspielt.

Das erste, bei 230° C sichtbare Maximum der *DTG*-Kurve hängt mit der Caramelisierung des Milchzuckers zusammen.

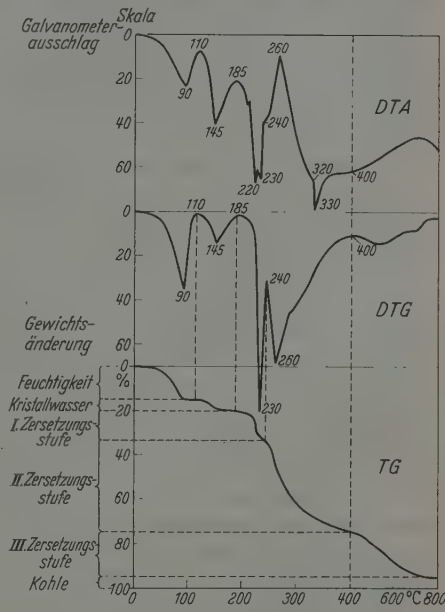

Abb. 1. *DTA*-, *DTG*- und *TG*-Kurven einer reinen Milchzuckerprobe

Die Zersetzung geht zwischen verhältnismäßig engen Temperaturgrenzen und rasch vor sich. Von den zur Anhydridbildung geneigten Hydroxylgruppen[14,15] des Zuckermoleküls spaltet sich Wasser ab, während zwei oder mehrere Moleküle unter Beibehalten der Pyranringstruktur durch Kondensation sich verknüpfen. Nach Schweitzer[17] entstehen hier zunächst Isosaccharosan und sodann Huminstoffe. Andere Verfasser[4,7,15] nehmen dagegen das Entstehen von Caramelan, Caramelen bzw. Caramelin an. Die meisten Forscher stimmen darin überein, daß die Hauptmenge der Zersetzungsprodukte in diesem Zersetzungsstadium aus Wasser besteht. Laut Morita[11] weicht das infrarote Spektrum des Caramels von dem des Zuckers vor allem in der Intensität der charakteristischen Linien der OH-Gruppen ab; es spielen sich offensichtlich in geringem Maße auch

andere verwickelte Zersetzungsreaktionen während der Caramelisierung ab. Unter den Nebenprodukten sind, wenn auch nur in Spuren, Essigsäure, Ameisensäure, Formaldehyd, Aceton, Furfurol usw. immer zu finden[16,18]. Mit Hilfe der *DTG*- bzw. *TG*-Kurven können wir feststellen, daß das Prüfgut zwischen 185 und 240° C einen etwa 14%igen Gewichtsverlust erleidet, was ungefähr 3 Mol Wasserverlust entspricht. Die *DTA*-Kurve beweist inzwischen, daß sowohl diese Zersetzung (Max: 230° C) als auch die Erschmelzung (Max: 220° C) des Stoffes endotherme Vorgänge sind. Die doppelte Spitze der *DTA*-Kurve kommt nämlich infolge der Überlagerung dieser beiden endothermen Vorgänge zustande.

Die zweite Stufe der Zersetzung wird durch weitere Wasserabspaltung[11,17] eingeleitet, die in der chemischen Struktur der während der Caramelisierung entstandenen Übergangsprodukte schon tiefgreifende Änderungen bewirkt, welche nurmehr mit den für die Pyrolyse der meisten organischen Verbindungen gültigen[3,8,9,11,13] Regelmäßigkeiten charakterisiert werden können. Die Substanz wird mit steigender Temperatur an Wasserstoff und Kohlenstoff immer reicher, an Sauerstoff dagegen immer ärmer, während Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd entweichen. Außerdem spalten sich die Moleküle dem Isomerisationsprinzip entsprechend längs der Bindungen von geringsten Energien, und es entstehen als Nebenprodukte Moleküle von kleinerem Molekulargewicht, aber von höherer Thermostabilität, wie z.B. in vorliegendem Falle Furfurol, Essigsäure, Aceton usw.[11,16,18]. Die freiwerdenden Valenzen verbinden sich sofort wiederum, und es entstehen sonderbarer Weise noch mehr polymerisierte und hauptsächlich aus cyclischen Verbindungsgruppen bestehende Verbindungen, die sich bei höheren Temperaturen weiter zersetzen.

Die Aufspaltung der Valenzbindungen ist vermutlich ein endothermer Vorgang, während deren Rekombination ein exothermer Vorgang ist. Im Laufe der Zersetzung überdecken sich die beiden Wärmeeffekte und die derivatographische *DTA*-Kurve kommt als die Resultante der beiden thermischen Effekte zustande. Demgemäß geht die zweite Stufe der Milchzuckerzersetzung mit der im Abschnitt zwischen 240 und 400° C der *DTG*-Kurve dargestellten Geschwindigkeit vor sich. Anfänglich spalten sich bzw. gruppieren sich offensichtlich solche Bindungen um, die schließlich endotherme Wärmeeffekte bewirken (siehe DTA: 240—320° C). Dieser endotherme Vorgang spielt sich mit der größten Intensität bei jener Temperatur ab, bei welcher auch die Zersetzung mit größter Geschwindigkeit vor sich geht (*DTG*: Max. 260°, *DTA*: Max. 260° C). Die entstandenen intermediären Produkte zersetzen sich durch weitere Wärmeabsorption (*DTA*: 320—400° C).

In der dritten Stufe (*DTG*: 400—800° C) der Zersetzung treten neue pyrogene Reaktionen in den Vordergrund. Es ist eine allgemeine

Beobachtung, daß die aromatischen Verbindungen hitzebeständiger sind als die aliphatischen. Dementsprechend entstehen aus den Zerfallsprodukten, falls dazu eine Möglichkeit vorliegt, meistens aromatische Verbindungen. Die aliphatischen Seitenketten und Moleküle erleiden dabei in Kettenreaktionen dem Prinzip der freien Radikale entsprechend ein weiteres Cracken. Dieser Theorie gemäß entstehen im Laufe der Zersetzung zunächst freie Radikale, z. B. H^+, CH_3^-, $CH_3 \cdot CH_2^-$ usw. Diese spalten beim Zusammenstoß mit unzersetzten Molekülen Wasserstoffatome bzw. Kohlenwasserstoffmoleküle von kürzeren Kohlenstoffketten ab und bilden Kohlenwasserstoffe bzw. Grenzkohlenwasserstoffe und Wasserstoff, sowie neue freie Radikale. Dadurch läßt sich die Tatsache erklären, daß unter den Produkten der trockenen Destillation der Kohlenhydrate besonders bei höheren Temperaturen Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff[8,9,13] immer aufzufinden sind.

Es ist interessant zu beobachten, daß die *DTG*-Kurve in der Nähe von 800° C noch immer eine Gewichtsänderung anzeigt, obwohl die Untersuchungen in Stickstoffatmosphäre und unter sorgfältigem Fernhalten des Sauerstoffes durchgeführt worden sind. Aus dieser Erscheinung ist zu folgern, daß sich der Kohlenstoffgehalt des Milchzuckers im Laufe der Pyrolyse zum Teil als elementarer Kohlenstoff ausscheidet; daneben entstehen aber auch organische Verbindungen, in denen die Kohlenstoffatome miteinander und mit Wasserstoffatomen durch Bindungskräfte verbunden sind, die stärker sind als die Bindungskräfte in vielen anorganischen Verbindungen. Die organischen Verbindungen bilden sogar bei 700—800° C stabile, hitzebeständige Systeme. Dies zeigen unter anderem[9] auch die Versuche von Smith u. Howard[19] sowie von Korobkin[10], die durch Analyse der trockenen Destillationsrückstände von Cellulose bzw. Holz festgestellt haben, daß auf je hundert Kohlenstoffatome die in Tab. 1 angegebenen Mengen von Wasserstoff- bzw. Sauerstoff- + Stickstoffatome entfallen. Unserer Meinung nach steht die Struktur dieser hitzebeständigen Verbindungen schon sehr nahe der des Graphits; die Analogie mit der Graphitstruktur von Koks und Ruß[1] läßt wenigstens darauf schließen.

Tabelle 1

Temperatur °C	Zahl der		
	C Atome	H Atome	O + N Atome
*bei 400	100	63	9
**bei 500	100	38	8
bei 700	100	20	3
bei 900	100	12	1
bei 1100	100	4	0,5

* laut Smith-Howard.
** laut Korobkin.

Die Höhe der hier angeführten Zersetzungstemperaturen ist im allgemeinen für die Stärke der sich lösenden Bindungen charakteristisch und die Größe der durch die Spitzen der DTA-Kurve begrenzten Oberfläche ist der freigesetzten bzw. verbrauchten Wärme proportional.

Unsere weiteren Versuche beweisen, daß die Feuchtigkeitsbestimmung von granulierten Arzneimitteln mit Hilfe des Derivatographs sich rasch und genau durchführen läßt und daß andere Stoffe, die neben dem Milchzucker noch zugegen sind (z.B. Coffein) und die als Bindemittel angewandte geringfügige Menge Gelatine die Genauigkeit der Bestimmung

Tabelle 2. *Feuchtigkeitsbestimmung von granulierten Arzneimitteln*

	Die Bestimmung wurde durchgeführt						
	derivatographisch			nach Karl Fischer	im Trockenschrank bei 102° C Trockendauer		
	mechanisch gebund. Wasser	Kristallwasser	Gesamtwasser		2 Std	5 Std	10 Std
	%	%	%	%	%	%	%
1. Sacch. lactis (lufttrocken)	—	4,9	4,9	5,0	0,2	0,8	1,5
2. Sacch. lactis . . . . . etwa 100 g Wasser . . . . . etwa 3 ml	2,7	4.9	7,6	7,9	3.9	4.4	5,2
3. Sacch. lactis . . . . . etwa 100 g Wasser . . . . . etwa 10 ml	8,0	4,7	12,7	13,0	8,7	9,2	9,7
4. Sacch. lactis . . . . . etwa 100 g 10%ige Gelatinelsg. . . etwa 0,5 ml	0,1	4,7	4,8	5.1	0.3	1.4	2,1
5. Sacch. lactis . . . . . etwa 100 g 10%ige Gelatinelsg. . . etwa 10 ml	6,8	4,8	11.6	11,6	7,4	8.0	8,7
6. Sacch. lactis . . . . . etwa 50 g Coffein . . . . . etwa 50 g 10%ige Gelatinelsg. . . etwa 10 ml	7,1	2,5	9,6	9,5	7,8	8,1	8,4
7. Sacch. lactis . . . . . etwa 30 g Coffein . . . . . etwa 30 g Amidopyrin . . . . . etwa 30 g 10%ige Gelatinelsg. . . etwa 10 ml	8,1	1,7	9,8	9,8	9,7	9,8	9,8
8. Sacch. lactis . . . . . etwa 30 g Coffein . . . . . etwa 20 g Amidopyrin . . . . . etwa 40 g 10%ige Gelatinelsg. . . etwa 10 ml	8,2	1,7	9,9	10,0	9,5	10,3	10,4
9. Sacch. lactis . . . . . etwa 25 g Coffein . . . . . etwa 25 g Amidopyrin . . . . . etwa 25 g Phenacetin . . . . . etwa 25 g 10%ige Gelatinelsg. . . etwa 10 ml	7,9	1,3	9,2	9,2	8,6	9,1	9,2

nicht beeinflussen. Die Menge des auf Grund der Thermogramme ermittelten gesamten Wassergehalts (Tab. 2 u. Abb. 2a—c) weicht nämlich kaum (um + 0,13%) von den Ergebnissen der zur Kontrolle durchgeführten Karl-Fischerschen Wasserbestimmung ab.

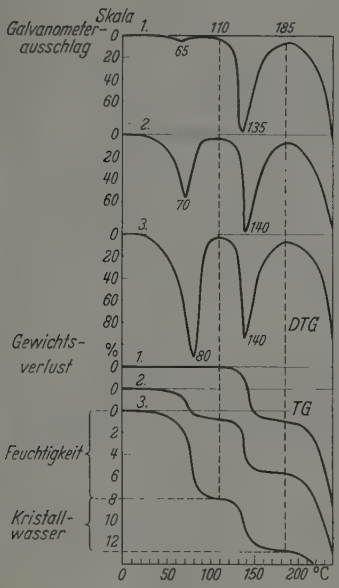

Abb. 2a

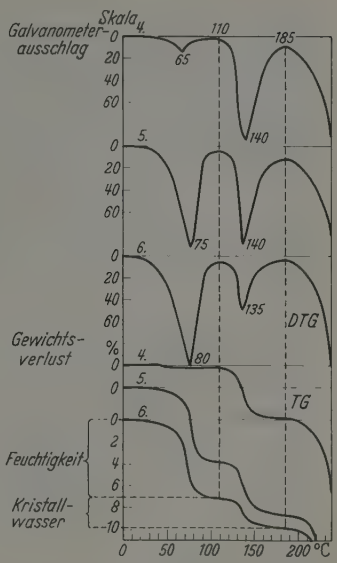

Abb. 2b

Unter Umständen könnte man aus dem Verlauf der *DTG*-Kurven der Thermogramme folgern, daß aus der Gewichtsänderung der granulierten Substanz nach einer Trocknung von einigen Stunden im Trockenschrank bei 110° C der Feuchtigkeitsgehalt und bei 185° C der Kristallwassergehalt genau bestimmt werden könnte. Demgegenüber zeigen die Praxis und auch unsere Versuchsergebnisse (Tab. 2), daß infolge der Verwitterung der Milchzuckerkristalle schon nach einer zweistündigen Trocknung bei 102° C ein bedeutender Teil des Kristallwassers entweicht und nach 10 Std die granulierte Probe meistens

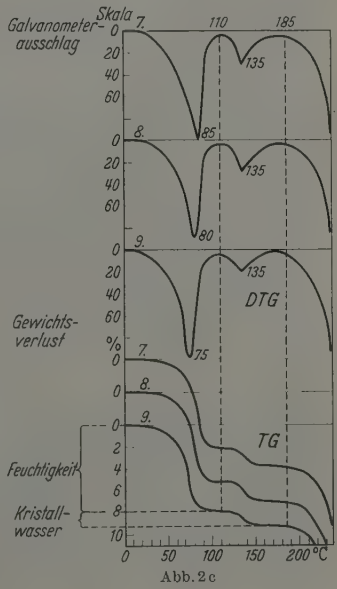

Abb. 2c

Abb. 2a—c. *TG*- und *DTG*-Kurven der in Tab. 2 aufgeführten granulierten Proben. a Proben 1—3; b Proben 4—6; c Proben 7—9

schon vollständig wasserfrei ist. Diese Erscheinung läßt sich damit erklären, daß die Kristallwassertension des Milchzuckers bei 102° C schon so hoch ist, daß sie in genügend langer Zeit die vollständige Verwitterung des Milchzuckers und dessen Umsetzung in Anhydrid bewirkt. Dieser Umstand wirkt bei unseren derivatographischen Untersuchungen störend: der Abschnitt zwischen 90 und 120° C der *DTG*-Kurve weicht nämlich von der mit Strichellinie gezeichneten Grundkurve um etwas ab. Da aber die Substanz in diesem kritischen Temperaturbereich nur einige Minuten verweilt, ist der daraus stammende Fehler nur unbedeutend. Im Trockenschrank ist die Bestimmung des Kristallwassers bzw. des gesamten Wassers noch schlechter durchführbar. Aus der *DTG*-Kurve ist ersichtlich, daß die Zersetzung des Stoffes bei 185° C bereits kräftig einsetzt, wenn die Substanz noch nicht vollkommen wasserfrei geworden ist. Die zwei Vorgänge überlagern sich dabei aber nur in solchem Maße, daß die Grenze der beiden Vorgänge auf der DTG-Kurve noch genau festgestellt werden kann. Projiziert man diesen Temperaturwert auf die *TG*-Kurve, so kann man aus der beobachteten Gewichtsänderung die Menge des Kristallwassers genau bestimmen.

Ähnlich ist die derivatographische Wasserbestimmung von Streptomycin und anderen Arzneipulvern mit gutem Erfolg durchgeführt worden.

Zusammenfassung

Es wurde über ein derivatographisches Verfahren berichtet, mit dessen Hilfe der verschiedenartig (mechanisch, mit Gitterenergie usw.) gebundene Wassergehalt von Arzneipulvern und granulierten Arzneimitteln getrennt genau und rasch bestimmt werden kann. Im Zusammenhang damit wurde die pyrolytische Zersetzung des Milchzuckers näher untersucht. Die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß unter Umständen die derivatographische Methode auch das nähere Kennenlernen des meistens äußerst verwickelten Zerfallsmechanismus von organischen Verbindungen fördern kann.

Wir danken unseren Mitarbeitern, Herrn G. Rády für die Ausführung der Wasserbestimmungen nach Karl Fischer, und den Herren G. Liptay und S. Gál, die uns bei der Durchführung der Versuche behilflich waren.

Literatur

[1] Austin, A. E., u. W. A. Hedden: Ind. Engng. Chem. **46**, 1520 (1954). — [2] Bisgard, I.: Farmac. Tid. **1953**, 1. — [3] Costa, D., u. G. Costa: Chim. e Ind. (Milano) **33**, 3, 708 (1951). — [4] Cunninghan, M., u. C. Dorée: Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **55**, 1 (1918). — [5] Duschky, J. E.: Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **48**, 581, 855 (1911). — [6] Eberius, E.: Wasserbestimmungen mit K. Fischer-Lösung, Verlag Chemie, Weinheim 1958. — [7] Elbe, G.: J. Amer. chem. Soc. **58**, 600 (1936). — [8] Glass, H. D.: Econ. Geol. **49**, 294 (1954). — [9] Ivanov, B. I.: Fuel **14**, 43, 86 (1935). — [10] Korobkin, V. A.: Uralk. Techn. **1925**, 5. — [11] Morita, H.: Analyt.

Chemistry **28**, 64 (1956); vgl. diese Z. **153**, 377 (1956). — [12] PAULIK, F., J. PAULIK u. L. ERDEY: diese Z. **160**, 241 (1958). — [13] PAULIK, F., u. M. WELTNER: Acta chim. Acad. Sci. hung. **14**, 159 (1958). — [14] PICON, M.: Bull. soc. chim. France **1953**, 681. — [15] PICTET, A., u. N. ADRIANOFF: Helv. chim. Acta **7**, 703 (1924). — [16] SANGIORGI, G.: Giorn. Farmac. Chim. Sci. affini **62**, 1054 (1913). — [17] SCHWEIZER, A.: Tijdschr. alg. techn. Veren. Beetwostelsuikerfabrikanten Raffinadeurs **33**, 17 (1937). — [18] SIMPSON, S. G.: Ind. Engng. Chem. **15**, 1054 (1923). — [19] SMITH, R., u. H. HOWARD: J. Amer. chem. Soc. **50**, 234 (1937).

F. PAULIK, Budapest XI., Gellért tér 4
Prof. Dr. L. ERDEY, Budapest XI., Gellért tér 4
G. TAKÁCS, Budapest X., Kereszturi-ut 30—38

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Automatisierung der Stickstoffbestimmung nach Pregl

Von
GERALD KAINZ und LEOPOLD HAINBERGER, S.I.

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Die Stickstoffbestimmung nach PREGL[5] konnte bisher nur manuell durchgeführt werden, da sie in der von PREGL beschriebenen Form schwierig automatisierbar schien. Vor allem fehlte eine geeignete automatische Steuerung, um die *individuelle Verbrennung* nach PREGL exakt nachzuahmen.

Um die Stickstoffbestimmung dennoch automatisieren zu können, hat man vorerst andere Wege beschritten. Nach einem von ZIMMERMANN[8] angegebenen Weg wird die Probe über Kupferoxyd bei 700°C durch einen motorisch bewegten Brenner vergast. Das entstandene Rohgas, das noch methanhaltig ist, wird in einem Gasometer aufgefangen und ein zweites Mal über Kupferoxyd geleitet. Ein anderer Weg ist folgender: die Probe wird wie bei ZIMMERMANN vergast; die Verbrennungsprodukte werden jedoch unmittelbar in das Azotometer geleitet. Hierzu ist eine Erhöhung der Ofentemperatur von 700°C (PREGL) auf mindestens 850°—900°C notwendig (vgl. [2]).

Kürzlich ist es uns[1] nun gelungen, die indivivuelle Verbrennung nach PREGL, die bisher nur manuell durchführbar war, mit einer automatischen Vorrichtung nachzuahmen. Damit haben wir zunächst die Preglsche C-H-Bestimmung automatisiert. Nunmehr sind wir dazu übergegangen, mit Hilfe dieser Automatik auch die *Preglsche* Stickstoffbestimmung zu automatisieren.

Das Prinzip der neuen Automatik ist folgendes: Vor dem Verbrennungsrohr ist ein Strömungsmesser mit Elektroden eingebaut. Dieser

Strömungsmesser dient als Gebergerät für ein Relais. Bei richtiger Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms läßt das Gebergerät einen Brenner gleichmäßig vorrücken. Vergasen jedoch Teile der Probe, so ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit; der Brenner wird verlangsamt oder gestoppt. Diese Anordnung führt also dieselbe Arbeit aus, die Pregl sowohl bei der C-H-Bestimmung als auch bei der N-Bestimmung vorgeschrieben hat.

Vorversuche zeigten, daß eine Anwendung der neuen Automatik auf die N-Bestimmung im Prinzip möglich ist, wenn man die Druckverhältnisse in der Stickstoffapparatur analog wie bei der C-H-Bestimmung

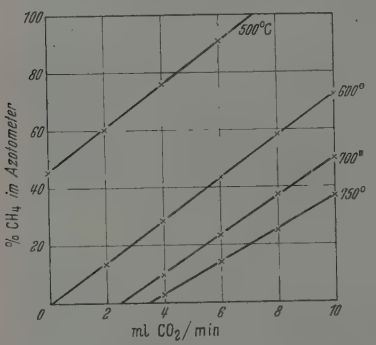

Abb. 1. Verbrennung von Methan bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten

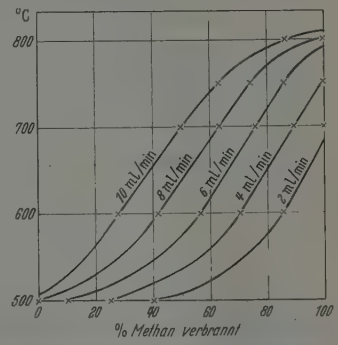

Abb. 2. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Verbrennung von Methan

gestaltet. Um eine konstante Strömungsgeschwindigkeit zu erhalten, haben wir an den Kohlendioxydentwickler einen mit Wasser beschickten Druckregler angeschlossen. Ein Bremspfropf im Verbrennungsrohr war nicht nötig, da das Quecksilber im Azotometer eine genügende Stauung des Gasstroms verursachte. Während der Vergasung der Probe wurde ein langsamer Kohlendioxydstrom durch die Apparatur geleitet. Nach diesen Vorkehrungen verlief die Verbrennung der Probe über Kupferoxyd im Kohlendioxydstrom (zur N-Bestimmung) genau so wie die Verbrennung über Kupferoxyd im Luft- oder Sauerstoffstrom (zur C-H-Bestimmung).

Es war nun noch fraglich, welche Geschwindigkeit für den Kohlendioxydstrom gewählt werden sollte. Zur Klärung dieser Frage kamen uns die Erfahrungen der vorhergehenden Arbeit[2] zustatten. Wir hatten dort gefunden, daß die organische Probe bei zu schneller Vergasung nur unvollständig verbrennt, wobei im Azotometergas *Methan* auftritt. Die zu lösende Aufgabe war demnach: Wie kann man das bei der Crackung entstehende Methan bei 700° C quantitativ oxydieren?

Um dies zu erfahren, schickten wir eine gemessene Menge Methan durch die Stickstoffapparatur und variierten die Temperatur der Kupferoxydschicht sowie die Strömungsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd. Aus Abb. 1 ersieht man, wieviel Methan (in Prozenten ausgedrückt) die Rohrfüllung unzersetzt passiert und ins Azotometer gelangt. Bei 500° C gehen bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min 60% Methan unverändert ins Azotometer; bei 600° C sind es noch 14%; bei 700° C wird Methan bereits quantitativ oxydiert. Erhöht man hingegen bei 700° C die Strömungsgeschwindigkeit auf 4 ml/min, so gehen wieder 10% Methan hindurch. Die Strömungsgeschwindigkeit ist also sehr ausschlaggebend für die quantitative Oxydation von Methan.

Abb. 2 zeigt, daß bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit auch eine gewisse minimale Ofentemperatur notwendig ist, wenn Methan quantitativ oxydiert werden soll: so muß die Ofentemperatur bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min mindestens 680° C, bei 4 ml/min 750° C und bei 6 ml/min 785° C betragen. Da die Ofentemperatur bei der Preglschen Stickstoffbestimmung 700° C beträgt, haben wir die Strömungsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd auf 2 ml/min festgelegt.

In diesem Zusammenhange taucht die Frage auf, wieso die früheren Automaten (mit gleichmäßigem Brennervorschub) bei gleicher Ofentemperatur und scheinbar gleicher Strömungsgeschwindigkeit fehlerhafte Resultate liefern. Eine Erklärung fanden wir, als wir nicht nur die Strömungsgeschwindigkeit des *eintretenden* Gasstroms, sondern auch die des *austretenden* Gasstroms ermittelten. Abb. 3 zeigt die jeweiligen Geschwindigkeiten des austretenden Gasstroms, die bei der Verbrennung von Paraffin *1.* mit einem früheren Automaten und *2.* mit unserem Automaten erhalten werden. Demnach bestehen wesentliche Unterschiede zwischen diesen beiden automatischen Verbrennungen. Beim früheren Automaten tritt eine beachtliche Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ein, wenn die Probe verdampft. Besonders stark ist die Erhöhung, wenn die Probe verbrennt. Hingegen ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit bei der individuellen Verbrennung, vom neuen Automaten gesteuert, nicht nennenswert.

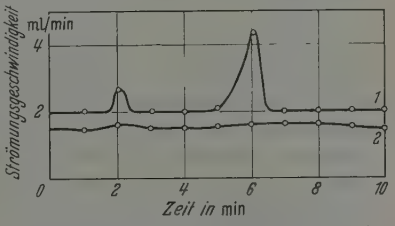

Abb. 3. Strömungsgeschwindigkeit des austretenden Gasstroms bei der Verbrennung von 6 mg Paraffin. *1* mit früherer Automatik; *2* mit neuer Automatik

Die Ursache für diese Unterschiede bei der Verbrennung ist folgende: Die *Vergasung* der organischen Substanz erfolgt, wie wir an anderer Stelle[1] mitgeteilt haben, in *engen Bereichen*. Paraffin z. B. vergast teilweise,

wenn es aus dem Schiffchen destilliert. Der Hauptteil kondensiert wieder und vergast erst einige Zentimeter vor dem Langbrenner.

Geht nun der bewegliche Brenner, wie dies bei der früheren Automatik der Fall ist, in gleichförmigem Tempo über diese kritischen Stellen hinweg, so vergast die Substanz sehr schnell. Die Dämpfe gelangen zur Kupferoxydschicht und werden zu Beginn der Schicht (vgl. Kainz[3]) oxydiert. Dadurch entsteht *örtlich* eine relativ große Menge Kohlendioxyd und Wasser, die die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Rohrfüllung ruckartig erhöht. Für kurze Zeit wird hierbei die maximal zulässige Strömungsgeschwindigkeit überschritten und Methan geht unverbrannt hindurch.

Bei der nunmehr automatisierten individuellen Verbrennung nach Pregl wird hingegen der Brenner an den kritischen Stellen — zufolge der Wirkungsweise des Automaten — selbsttätig gestoppt. Die Substanz kann langsam vergasen. Da je Zeiteinheit nur geringe Substanzanteile in die Rohrfüllung gelangen, sind auch die örtlich entstehenden Kohlendioxyd- und Wassermengen gering; die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Rohrfüllung bleibt auch während der Verbrennung annähernd konstant.

Nachdem die Automatisierung der Preglschen N-Bestimmung in hinreichender Weise gelöst schien, haben wir auch versucht, diesen neuen Automaten zur Bestimmung von Stickstoffspuren in Erdöl einzusetzen, wo Einwaagen von 0,1 g nötig sind. Diese Aufgabe war mit den früheren Automaten nur sehr schwierig zu lösen, da bei der Verbrennung große Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des Rohres auftraten. Die Folge war Methan im Azotometer und zu hohe N-Werte. Um dies zu vermeiden, mußte man die Ofentemperatur auf 1000° C erhöhen (vgl. [4]).

Wir haben nun mit der neuen Automatik 0,1 g Erdöl bei 800° C exakt verbrennen können. Der Automat mußte zwar 50 min lang schalten, aber die Oxydation der Probe war quantitativ.

Experimenteller Teil

Gebergerät für das Relais: Strömungsmesser. Der bei der C-H-Bestimmung beschriebene Strömungsmesser eignet sich im Prinzip auch für die N-Bestimmung, doch ist er nur langsam luftfrei zu spülen. Aus diesem Grunde haben wir den Strömungsmesser gemäß Abb. 4 modifiziert. Im U-Rohr, dessen Innendurchmesser etwa 5 mm betragen soll, befinden sich zwei Elektroden (*1* und *2*). Elektrode (*1*) ist fix eingeschmolzen. Die Elektrode (*2*) wird durch einen durchbohrten Gummistopfen von oben eingeführt. Sie soll etwa 20 mm oberhalb der Marke *3* (Nullstellung der Sperrflüssigkeit) enden. Eine Feinregulierung dieser Elektrode ist nicht notwendig. Die Schenkel des U-Rohres sind durch eine Capillare (*4*) von 0,5 mm Innendurchmesser verbunden. Zur Variierung der Empfindlichkeit des Strömungsmessers wird in die Capillare von außen her ein Draht mit Schraubgewinde (*5*) eingeschraubt. Der Durchmesser des Drahtes soll 0,4 mm sein. An der Capillare ist eine Millimetereinteilung angebracht, um die Stellung des Drahtes

reproduzieren zu können. Wichtig ist, daß das Gewinde bei (*5*) gasdicht ist. Dies wird so erreicht, daß man zuerst ein dünnes Loch in den Gummistopfen bohrt, in dieses eine 5 mm lange Gewindehülse hineinsteckt und den Draht mit Schraubgewinde durchdreht. Die eigentliche Dichtung erfolgt durch den Gummistopfen. Die Vorrichtung trägt außerdem zwei Kugeln von 5 ml (*6*) und 3 ml (*7*) Inhalt. Sie dienen zur Aufnahme der Sperrflüssigkeit, wenn der Strömungsmesser luftfrei gespült wird.

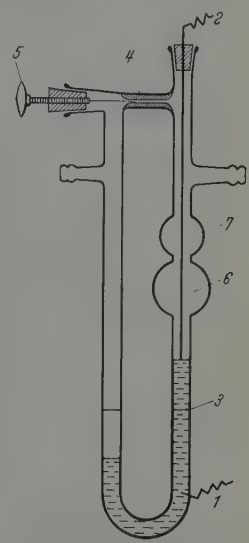

Abb. 4. Strömungsmesser zur Stickstoffbestimmung

Für angelerntes Hilfspersonal empfiehlt es sich, an Stelle der oberen Kugel ein Rückschlagventil einzubauen, um zu verhindern, daß bei plötzlichem Öffnen der Apparatur Sperrflüssigkeit in das Verbrennungsrohr geschleudert wird. Die Elektrode (*2*) wird dann unterhalb der Kugel in Form eines Hakens eingeschmolzen, doch ist darauf zu achten, daß die Elektrode zentrisch angeordnet ist und die Spitze des Hakens etwa 10 mm unterhalb der Einschmelzstelle liegt.

Relais. Wir haben ein Wechselstromrelais der Firma P. Haack, Wien, verwendet, dessen Primärkreis mit den Elektroden verbunden worden ist.

Vorschub des Wanderbrenners. Dieser erfolgt durch einen Motor, der an den Sekundärkreis des Relais angeschlossen ist und vom Gebergerät ein- und ausgeschaltet wird. Die Umdrehungszahl des Motors (Synchronmotor) wird durch ein Getriebe reduziert. Die Getriebewelle ist mit einer Spindel verbunden, die ihrerseits den Wanderbrenner auf zwei Schienen vorwärts schiebt. Günstig ist es, wenn man die Geschwindigkeit des Brennervorschubs noch weiter regeln kann. Dazu haben wir auf der Getriebewelle und auf der Spindelwelle je einen Kegel angebracht (siehe Abb. 5). Die Verbindung zwischen den beiden Kegeln wird durch eine eng gewickelte Stahldrahtwendel, die in sich geschlossen ist, hergestellt. Auf diese Weise können wir den Brennervorschub zwischen 12 und 3 mm/min regulieren.

Kohlendioxydentwickler. Hierzu dient eine Thermosflasche, die mit einem Gummistopfen verschlossen ist. Im Gummistopfen ist ein T-Stück eingesetzt. Auf der einen Seite des T-Stückes ist ein Überdruckregler, der mit Wasser gefüllt ist, angeschlossen. Man kann auch ein abgewinkeltes Rohr von etwa 35 cm Länge verwenden, das in eine Mensur mit Wasser taucht (vgl. Steyermark[6]).

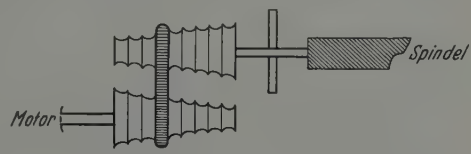

Abb. 5. Regelbarer Brennervorschub

Sauerstoffentwickler (zur Ausführung der N-Bestimmung nach Unterzaucher[7]). Dieses in Abb. 6 (S. 32) abgebildete Gerät besteht aus einem Schliffkolben (*1*) mit Einleitungsrohr (*2*) und Sicherheitsgefäß (*3*). Im Einleitungsgefäß kann von außen mit einem Magneten (*4*) eine eng gewickelte und vernickelte Eisenwendel auf- und abbewegt werden. An der Wendel ist ein Stück Platinblech (zur katalytischen Sauerstoffentwicklung) befestigt.

Blasenzähler. Bei der Arbeitsweise nach Pregl wird zwischen Strömungsmesser und Verbrennungsrohr ein Blasenzähler mit KPG-Rohr von 0,9 mm Innendurchmesser geschaltet. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min sollen 10 Blasen in 10 sec aufsteigen. Bei der Ausführung nach Unterzaucher erübrigt sich ein Blasenzähler; man versieht das Einleitungsrohr des Sauerstoffentwicklers mit einem KPG-Rohr.

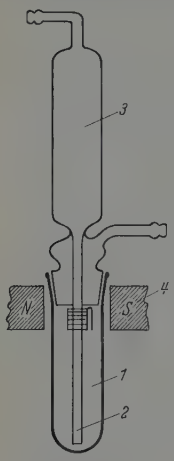

Abb. 6
Sauerstoffentwickler

Stickstoffbestimmung nach Pregl

Vorbereitung der Apparatur. Die Thermosflasche wird mindestens 3 Std vor der ersten Bestimmung mit feingepulvertem Trockeneis beschickt. Man gibt den Gummistopfen mit T-Stück darauf, schließt den Überdruckregler an und füllt vorläufig etwa 20 cm hoch Wasser in den Regler. Auf der anderen Seite des T-Stückes wird der Strömungsmesser und der Blasenzähler angeschlossen. In den Strömungsmesser füllt man bis zur Nullmarke Sperrflüssigkeit (verdünnte Nickelsulfat- oder Natriumdihydrogenphosphatlösung). Man benötigt etwa 2,5 ml. In den Blasenzähler gibt man einen Tropfen Glycerin und etwas Wasser. Die Verbindungen werden mit einwandfreiem Vakuumschlauch hergestellt. Zur besseren Abdichtung empfiehlt es sich, die Verbindungsstellen mit Ligaturen aus Messing- oder Kupferdraht zu versehen.

Das Verbrennungsrohr wird in üblicher Weise nach Pregl mit grobem Kupferoxyd (Korngröße 0,5—0,8 mm) gefüllt. Die permanente Rohrfüllung soll auf der Probenseite etwa 3 cm aus dem Langbrenner herausragen Die Probe wird mit feinem Kupferoxyd vermischt (4 cm lange Schicht). Abschließend bringt man noch eine 1 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd an. Dann schließt man das Rohr an den Blasenzähler an. Nach dem Rohr folgt ein Dreiweghahn oder besser ein Patenthahn, dessen Leitungen mit dem Azotometer (zur Bestimmung) bzw. mit einem Ersatzazotometer[8] (zum Spülen) verbunden werden. Das Azotometer wird bis zur seitlichen Abzweigung des Azotometerschlauches mit Quecksilber und anschließend mit 50%iger Lauge gefüllt. Die Quecksilbersäule des Ersatzazotometers soll um etwa 5 mm geringer sein.

Einstellen des CO_2-Überdrucks (bei erstmaliger Verwendung des Relais). Man dreht den Draht mit Schraubgewinde vorerst etwa 10 mm in die Capillare des Strömungsmessers hinein. Dann stellt man die Verbindung zum Azotometer her und öffnet den Hahn der CO_2-Quelle. Mit einer Pipette gibt man soviel Wasser in den Überdruckregler, bis durch den Blasenzähler etwa 10 Blasen/10 sec hindurchtreten. Zur richtigen Einstellung der Höhe der Sperrflüssigkeit ändert man die Stellung des Drahtstiftes soweit, daß das Relais bei jeder Blase anschlägt. Die Sperrflüssigkeit hat dann die richtige Niveaudifferenz erreicht (etwa 40 mm). Mußte der Drahtstift stark verstellt werden, so hat sich dadurch auch die Strömungsgeschwindigkeit geändert. Durch Zugabe oder Wegnahme von Wasser im Überdruckregler regelt man nochmals auf etwa 10 Blasen/10 sec ein. Man notiert die Druckhöhe im Überdruckregler und die Stellung des Drahtstiftes in der Capillare.

Ausspülen der Apparatur. Man stellt über den Patenthahn eine Verbindung zum Ersatzazotometer her, öffnet den Hahn des CO_2-Entwicklers und dreht den Stift aus der Capillare heraus. Dadurch erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit auf etwa 30 Blasen/10 sec. Bei dieser Geschwindigkeit wird die Sperrflüssigkeit des

Strömungsmessers in die dafür vorgesehene Kugel gehoben und unter Durchperlen von Kohlendioxyd entlüftet. Nach etwa 7 min ist die Entlüftung beendet.

Verbrennung. Während des Spülens hat man den Langofen auf 700° C angeheizt. Man schaltet nun auf das Azotometer um. Sobald dort Mikroblasen auftreten, dreht man den Drahtstift des Strömungsmessers wieder soweit in die Capillare hinein, bis das Relais bei jeder Blase anschlägt. Man stellt den beweglichen Brenner etwa 8 cm vor dem Langbrenner auf und heizt ihn auf 800° C an (vgl. ZIMMERMANN[8]). Durch die auftretende Stauung schaltet das Relais den Vorschub für etwa 1 min aus. Hernach soll der Wanderbrenner etwa 6 mm/min vorrücken. Gelegentlich ist es nötig, den Stift in der Capillare etwas nachzuregulieren, damit die Elektrode genügend Kontakt erhält. Der Brenner läuft nun gleichmäßig vor. An den kritischen Stellen verlangsamt er seinen Lauf und bleibt schließlich stehen: die Probe verbrennt. Dann setzt der Brenner seinen Lauf wieder fort, und gelangt zum Langofen. Die gesamte Verbrennungsperiode dauert etwa 10 min. Da der Langofen an seinen Enden meist ein Temperaturgefälle aufweist, verschiebt man nun den Langofen etwa 3 cm in Richtung Wanderbrenner, stellt den Wanderbrenner in die Ausgangsstellung zurück und läßt ihn nochmals vorlaufen (Zeitbedarf etwa 5 min). Meist treten dann im Azotometer bereits Mikroblasen auf. Vor dem Öffnen der Apparatur muß der CO_2-Entwickler abgesperrt werden, da sonst die Sperrflüssigkeit herausgeschleudert werden würde.

Stickstoffbestimmung nach Unterzaucher[7]

Diese Methode hat gewisse Vorteile gegenüber dem Mischverfahren, da die Probe im Schiffchen verbrannt wird; die Apparatur bleibt stets fix zusammengeschlossen. Bei schwer verbrennbaren Verbindungen hat man überdies eine Kontrolle, ob die Probe ohne Rückstand verbrannt ist.

Das Verbrennungsrohr wird mit Kupferoxyd (Korngröße 0,5—0,8 cm) soweit gefüllt, daß die Oxydationsschicht noch 2—3 cm aus dem Langofen herausragt. Die einzelnen Teile werden in folgender Reihung zusammengeschlossen: CO_2-Entwickler mit Überdruckventil, Sauerstoffentwickler, Strömungsmesser, Verbrennungsrohr, Patenthahn mit Azotometer und Ersatzazotometer. Man füllt in den Schliffkolben des Sauerstoffentwicklers etwa 3—4 cm hoch Perhydrol mit dem Magneten ein und hebt die Eisenwendel samt Platinblech aus dem Perhydrol heraus. Das Ausspülen der Apparatur und die Verbrennung wird wie oben beschrieben vorgenommen. Während der Verbrennung wird der Magnet von der Eisenwendel entfernt, wodurch die Wendel mit dem Platinblech in das Perhydrol taucht und katalytisch Sauerstoff entwickelt.

Bestimmung von Stickstoffspuren in Erdöl

Hierzu haben wir die Methode nach UNTERZAUCHER[7] benützt. Man wägt etwa 0,1—0,15 g Probe ein und verbrennt die Probe automatisch unter reichlicher Sauerstoffzufuhr. Es ist zweckmäßig, die Temperatur des Langofens auf 800°—850° C zu erhöhen. Der Vorschub des Wanderbrenners darf nicht größer als 2—3 mm/min sein. Die Analysenzeit beträgt etwa 70 min. Da die zugeführte Sauerstoffmenge nicht ausreicht, um das bei der Verbrennung reduzierte Kupferoxyd zu regenerieren, so leitet man anschließend an eine Bestimmung Luft ein.

Zusammenfassung

Die Stickstoffbestimmung nach PREGL, bei der die Probe individuell vergast werden muß, wird automatisiert, indem die Vergasung der Probe durch einen modifizierten Strömungsmesser über ein Relais gesteuert

wird. Zur Festlegung der Arbeitsbedingungen der Automatik wird die Verbrennung von Methan studiert, zumal Methan vielfach bei der Verbrennung organischer Verbindungen auftritt und als resistentestes Bruchstück gilt. Als maßgebliche Faktoren erweisen sich die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Verbrennungszone sowie die Temperatur der Rohrfüllung. Die Automatik leitet nun die Vergasung, so daß die vorgewählte Strömungsgeschwindigkeit in der Verbrennungszone stets konstant bleibt. Dadurch ist es möglich, auch Einwaagen von 0,1 g zur Bestimmung von Stickstoffspuren in Erdöl nach der Pregl-Methode exakt zu verbrennen.

Literatur

[1] Kainz, G.: diese Z. **166**, 427 (1959). — [2] Kainz, G., u. F. Kasler: diese Z. **168**, 425 (1959). — [3] Kainz, G., A. Resch u. F. Schöller: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 850; vgl. diese Z. **154**, 156 (1957). — [4] Parks, Th. D., E. L. Bastin, E. J. Agazzi u. F. R. Brooks: Analyt. Chemistry **26**, 229 (1954); vgl. diese Z. **146**, 38 (1955). — [5] Pregl, F.: Die quantitative organische Mikroanalyse, bearbeitet von H. Roth. 5. Auflage, S. 85. Verlag F. Deuticke, Wien 1947. — [6] Steyermark, A.: Quantitative Organic Microanalysis, S. 59. Blakiston Company, Philadelphia 1951. — [7] Unterzaucher, J.: Chemie-Ing.-Techn. **22**, 128 (1950); Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 706 (1951); vgl. diese Z. **132**, 294 (1951); **136**, 217 (1952). - [8] Zimmermann, W.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**, 42 (1944); vgl. diese Z. **138**, 61, 63 (1953).

Dozent Dr. G. Kainz, II. Chem. Inst. d. Universität, Wien IX, Währingerstr. 38 (Österreich)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Polarographie. C. Auerbach[1] beschreibt ein neues Beispiel für *nichtadditive polarographische Diffusionsströme*. Wird eine Lösung des Bleikomplexes mit ÄDTA in Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung (je 0,02 m, p_H 4.50 ± 0,05) mit Kaliumnitrat (0,08 m) bei einem Bleiüberschuß (Gesamtbleigehalt $1-3 \cdot 10^{-3}$ m) an der Quecksilbertropfelektrode ($t = 4-5$ sec, $m = 1.726$ mg/sec) polarographiert, so werden bei −1,40 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode Stufenhöhen gemessen, die auf ±10% reproduzierbar um 6–12% von der Additivität abweichen. Die scheinbare Anomalie läßt sich auf den deutlich verschiedenen Diffusionskoeffizienten zurückführen: Das bei Komplexreduktion gebildete freie ÄDTA reagiert schnell mit zur Elektrode diffundierenden Bleiionen, deren Diffusionskoeffizient dadurch vermindert wird. Wird das überschüssige Blei durch Thallium ersetzt, welches keinen Komplex bildet, so bleibt die Additivität der Stufenhöhe erhalten, ebenso wenn das gesamte Blei durch Kupfer(II) ersetzt wird. Hier sind die Diffusionskoeffizienten von Kupferionen und Komplex zu ähnlich.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1723–1725 (1958). Brookhaven Nat. Lab., Upton, N. Y. (USA). K. Cruse

Über die Polarographie von Metallen in Thiosulfatlösungen (0,25—1,0 m), speziell zur Bestimmung der Koordinationszahl und der Dissoziationskonstanten der Metall-Thiosulfatkomplexe berichtet D. G. Davis[1]. Systematisch werden die Polarogramme der von Sauerstoff befreiten 10^{-3} m Lösungen von Cd, Cu, Pb bei wechselnder Thiosulfatkonzentration gemessen ($m^{2/3}\,t^{1/6} = 1{,}89\ mg^{2/3}\,sec^{-1/2}$) und die Diffusionsstromkonstanten für den Konzentrationsbereich $0{,}4-2{,}0 \cdot 10^{-3}$ m in 1 m Thiosulfatlösung bestimmt. Bei gegebener Thiosulfatkonzentration ist das Halbstufenpotential von der Metallionenkonzentration unabhängig, die Reduktion also reversibel und eine polarographische Analyse ohne weiteres möglich. As^{III}, Co, Mn und Zr liefern keine brauchbaren Polarogramme, Zn und Ni liefern irreversible Stufen. Das besonders eigenartige Verhalten des *Nickels* wird eingehend diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1729—1732 (1958). Inst. of Technol., Atlanta, Ga. (USA). K. Cruse

R. Kalvoda[1] berichtet über die Anwendung der *Oscillopolarographie* zur quantitativen *Bestimmung einiger Metalle*. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von Depolarisatoren bis hinab zu $5 \cdot 10^{-5}$ Molen, nach mikroanalytischen Verfahren bis rund 10^{-9} Molen. Das durch vorangehende Elektrolyse entstandene Amalgam wird oscillographisch analysiert, wobei die Metalle wieder in Lösung gehen und aus Zacken und Kurvenstücken bestehende Oscillogramme liefern. Zur Herstellung von Amalgamen von Cu, Sn, Bi, Cd, Pb, Tl, In, Zn, Na, K, Ba, Sr und NH_4^+ wurden ruhende Quecksilberelektroden besonderer Konstruktion verwendet. Das Konzentrationsmaß — die Höhe der Zacken — kann mit Hilfe eines Lichtstrahls, der auf einen entsprechenden Schirm projiziert wird (Polaroskop), ausgemessen werden. Benutzt man als Kathode eine amalgamierte Pt-Schicht, erhält man schon bei 10^{-7}—10^{-8} m Lösungen ausgeprägte anodische Zacken. Der indifferente Elektrolyt darf an der Quecksilberelektrode keine eigenen Kationen abscheiden, was am besten durch Säuren, z. B. $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m H_2SO_4, erfüllt wird. Mit dieser Anordnung gelingt auch bei Zuhilfenahme von vibrierenden Elektroden die selektive Abscheidung einiger Elemente. Dabei können die Oscillogramme auf Grund von Messungen von Zacken ausgewertet werden, die man vorher mit Standardlösungen erhält. Die hierbei auftretenden mittleren Fehler liegen zwischen 15 und 20%. Viel genauer und überall anwendbar ist die photographische Aufzeichnung der Zacken im Augenblick, wo sie ihre maximale Größe erreichen. Die *oscillopolarographische Bestimmung von Cu, Tl, Cd und Zn* in $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m Schwefelsäure als Grundelektrolyt erfolgt auch bei 10maligem Überschuß des einen oder anderen der vier angeführten Elemente noch einwandfrei. *Bi* wird nicht durch Messung des anodischen, sondern des ausgeprägten kathodischen Zackens bestimmt. Die *Bestimmung von Pb* ist im schwefelsauren Medium schwieriger, weil die auftretenden Zacken verwischt sind. Bei der *Analyse des Indiums* arbeitet man zur Verhinderung der Hydrolyse in 0,3 m Schwefelsäure. Gemessen werden die anodischen Zacken. Die *Zinnbestimmung* geschieht in $3 \cdot 10^{-2}$ m Salzsäure, die $3 \cdot 10^{-2}$ m ÄDTA enthält. Die Bestimmung wird durch Blei gestört. *Na, K, NH_4^+, Ba und Sr* werden am besten in $5 \cdot 10^{-2}$ m Tetramethylammoniumjodid analysiert. Die beschriebenen oscillopolarographischen Methoden eignen sich unter anderem vorzüglich zur Prüfung des Reinheitsgrades von Chemikalien und zum Studium von störenden Elementen bei der polarographischen Analyse.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1319—1326 (1958) [Russisch]. Polarograph. Inst. čsl. Akad. Wiss., Prag. O. Gautsch

T. Takahashi und E. Niki[1] haben einen *verbesserten Wechselstrompolarographen* beschrieben. Ausgehend von der Schaltung nach MacAleavy wird durch Anwendung einer Brückenschaltung für die Wechselstromkomponente dafür gesorgt,

daß das Wachstum des Quecksilbertropfens über den gesamten Bereich der angelegten Gleichspannung ohne Einfluß bleibt auf die lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Spitzenhöhe. Das Gerät arbeitet automatisch und mit einem Schreiber. Einige Test-Polarogramme mit diesem Gerät *(Pb + Tl, Pb + Cd + Zn, Cd + In, Cd + Cu, Nitrobenzol)* sind wiedergegeben.

[1] Talanta (London) **1**, 245—248 (1958). Univ. Tokyo (Japan). K. Cruse

Differential-Voltammetrie an der hängenden Quecksilbertropfelektrode. *Zur Polarographie von 10^{-6} m Lösungen ohne Entfernung des Sauerstoffs* verwenden K. J. Martin und I. Shain[1] die Differential-Methode[2] mit zwei Meßzellen und Messung des Diffusionsstromunterschieds zwischen Probelösung und Leitsalzlösung. Um von der Synchronisation der Tropfelektroden frei zu kommen, wird an hängenden Quecksilbertropfen[3] (0,05 cm^2) gegen eine gemeinsame Silberchloridelektrode polarographiert. Verwendet wird die Apparatur nach I. Shain und A. L. Crittenden[4]. Der durch den Diffusionsstromunterschied erzeugte Spannungsabfall an einem Widerstand wird verstärkt und gegen die Zeit bzw. gegen den Spannungsdurchlauf registriert. Bei Spitzenströmen von 0,01—0,020 μA sind *Pb*, *Cd* und *Zn*-Lösungen in 0,1 m Natronlauge mit Natriumtartrat (0,5 m) besser als auf 1,3% genau analysierbar. Vorteilhaft ist, daß sich überdeckende Spitzen (*Tl-Cd*) durch Zugabe einer Komponente zur Vergleichslösung, also durch Kompensation der einen Komponente, aufgelöst werden können. Auf diese Weise wird Cd neben der 50fachen Menge Tl auf 2,5% genau analysiert. Auch ein Gemisch von *Tl*, *Pb*, *Bi*, Jodat und *Zn* wird auf diese Weise analysiert. In gleicher Weise kann der Luftsauerstoff kompensiert werden, wie an der Analyse von Tl und Cd (je 10^{-4} m) neben Sauerstoff in 0,1 m Kaliumchloridlösung bei p_H 5,4 (Acetatpufferlösung) belegt wird, die sogar bei einem Verhältnis Tl : Cd wie 10 : 0,2 für das Cd noch auf relativ 2,2% genau gelingt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1808—1810 (1958). Univ. Madison, Wis. (USA). — [2] Delahay, P.: New Instrumental Methods in Electrochemistry, S. 372, Intersc. Publ., New York, 1954. — Semerano, G., u. L. Riccoboni: Gazz. chim. ital. **72**, 297 (1942); vgl. diese Z. **136**, 131 (1952). — [3] Ross, J. W., R. D. DeMars u. I. Shain: Analyt. Chemistry **28**, 1768 (1956); vgl. diese Z. **157**, 445 (1957). — [4] Analyt. Chemistry **26**, 281 (1954); vgl. diese Z. **144**, 198 (1955). K. Cruse

Massenspektrometrie. Von W. Žuk[1] wird empfohlen, den Heizfaden für die *Elektronenstoß-Ionenquelle für Massenspektrometer zur Gasanalyse* durch eine Führung in einem Seitenstutzen des Spektrometerrohres zu fixieren und dadurch leicht austauschbar zu machen. Beim Heizfadenwechsel braucht dann die Ionenquelle nicht neu justiert zu werden, da die Austrittsschlitze stets in der gleichen Lage bleiben. Die Ionenquelle ist ausheizbar, die durch eine Heizwicklung erzielte Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen. Das Intensitätsverhältnis von Ionenstrom zu Elektronenstrom wird zu $3{,}5 \cdot 10^{-4}$, die Ionenausbeute, das ist das Verhältnis der gebildeten Ionen zur Zahl der zugeführten Moleküle, zu $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ bestimmt.

[1] Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA **11**, 1—12 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Lublin (Polen). J. Rasch

W. Žuk[1] beschreibt *eine Ionenquelle zur Massenanalyse flüchtiger und nichtflüchtiger Festsubstanzen*. Die Apparatur besteht unter anderem aus einem 12 W-Ofen von 30 mm^3 Fassungsvermögen, der leicht zu demontieren und zu reinigen ist. Die Ionenquelle wurde mit PbS durchgemessen, wobei die Betriebsbedingungen weitgehend variiert wurden.

[1] Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA **11**, 13—21 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Lublin (Polen). J. Rasch

Über die Analyse komplizierter Systeme durch β-Reflexstrahlung berichten S. N. Krjukov, B. S. Bokštejn, T. I. Degalceva und A. A. Žuchovicki[1]. Um eine Vollanalyse von Mehrkomponentensystemen durchführen und die schweren Komponenten neben den leichten eindeutig bestimmen zu können, wurde die Reflexstrahlung nach Durchtritt durch intensitätsschwächende Filter verschiedener Dicke gemessen. Der Reflexeffekt kommt durch die Streuung der Elektronen an Atomkernen zustande. Das System *Fe-Mo-W* wurde an Hand chemisch reiner Pulver (gesiebt durch ein 200-Maschennetz) mit Hilfe von ^{90}Sr und ^{90}Y an vier verschieden zusammengesetzten Gemengen untersucht. Die aus dem Reflexeffekt gewonnenen mittleren Molmassen (bzw. Atommassen) lassen auf die quantitative Zusammensetzung der Gemenge schließen. Die auf diese Weise ermittelten Eisenmengen in Erzen weisen eine Standardabweichung von rund 0,3% auf.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1305—1308 (1958) [Russisch]. Stahlinst. „J. V. Stalin", Moskau (UdSSR). O. Gautsch

Über die rationelle Auswahl analytischer Methoden stellt V. I. Kuznecov[1] Betrachtungen an. Zusammen mit einer Empfindlichkeitssteigerung durch spezielle Reagentien und Analysenautomaten soll der Einsatz spezifischer Reaktionen für jedes einzelne Element eine rationellere chemische Analyse ermöglichen. Eine rationell zusammengesetzte Auswahl von Reagentien gestattet, ein und dasselbe Ion nach mehreren Verfahren zu bestimmen, anderseits wirken auf eine Ionenart viele Reagentien, welche man auch für andere Ionen ausnützen könnte. So sind für Ni viele α-Dioxime beschrieben und es gibt eine große Zahl von Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von P und Si mit Mo-Heteropolysäuren. Das Sn^{2+} wird meist durch Oxydation zu Sn^{4+} bestimmt, während es wenig Arbeiten über die hydrolytische Abscheidung des Sn oder Bildung von SnS und SnJ_4 gibt. Reagentien wie Brenzcatechin, Oxalate, Dithiole und Dipyridyl werden kaum angewendet. Viele bekannte Tatsachen über den Chemismus des Zinns blieben unberücksichtigt, so die Bildung flüchtiger Hydride, die eine Trennung von anderen Elementen erlaubt, da nur sehr wenige Elemente flüchtige Hydride bilden (vgl. Marsch- und Gutzeitprobe). Ganz wenige Elemente, unter ihnen Sn, lassen sich mit sauerstoffreicheren organischen Verbindungen im Beisein von Fluoriden aus saurer Lösung extrahieren. Diese Methoden werden von Fremdionen nicht gestört. Nach dem Verfahren „zweier Reagentien" lassen sich viele Elemente in nur 2 Arbeitsgängen voneinander trennen und bestimmen. Der Trenneffekt und die Bestimmungsmöglichkeit werden hierbei durch 2 verschiedene Reaktionsmechanismen gewährleistet[2]. So wird z. B. das Sn als Chlorid der Metazinnsäure von gewissen Säuren ausgefällt. Anthrachinonverbindungen dieser Säuren fällen aber auch Nb, Ta, Zr, Hf, Ti und W mit aus. Mit „Antrazo"-Reagentien kann man trotzdem das Zinn störungsfrei als $SnCl_6^{2-}$ bestimmen. Hierbei stört allerdings die Anwesenheit von Pb^{4+}, Te^{4+}, Re^{4+}, Pd^{4+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}. Eine andere Methode besteht darin, das Sn als $SnBr_4$ abzudestillieren und mit Kupferron auszufällen, was eine Bestimmung sogar in kompliziert zusammengesetzten Substanzen gestattet. Ferner stehen organische Kationen mit Farbgruppen (Methylviolett, Methylblau, Rhodamine) zur Verfügung, welche eine Fällung oder Extraktion gewisser Anionen ermöglichen[3]. Des weiteren kann man mit diesen Kationen Copräcipitationen mehrerer Ionen quantitativ durchführen[4]. Ein tabellarischer Überblick von charakteristischen Atomgruppen organischer Reagentien gibt die Bestimmungsmöglichkeiten vieler Elemente wieder.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1358—1366 (1958) [Russisch]. — [2] Kuznecov, V. I.: Zavadskaja Labor. **11**, 263 (1945). — Dokl: Akad. Nauk. SSSR **70**, 1011 (1950). — [3] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta **1956**, 784; vgl. diese Z. **153**, 123 (1956). — [4] Kuznecov, V. I.: Ž. anal. Chim. **9**, 199 (1954); vgl. diese Z. **145**, 290 (1955).

O. Gautsch

Eine zusammenfassende Besprechung der Arbeiten über die Bedeutung der Kristallkeimbildung bei der Darstellung analytisch wichtiger unlöslicher Verbindungen haben D. H. Klein und L. Gordon[1] publiziert. Die Verff. kommen zu dem Schluß, daß die allgemein üblichen Regeln für die Herstellung gut filtrierbarer Niederschläge (Verwendung einer sehr verdünnten Reagenslösung, langsame Zugabe des Fällungsreagenses, starkes Rühren der Lösung und anderes) nicht immer gültig sind und weisen auf Ausnahmen hin: Zum Beispiel läßt sich Bariumsulfat besser filtrieren, wenn man eine konzentrierte Reagenslösung zu einer verdünnten Probelösung sehr schnell zufügt[2]. Da die Prozesse bei der Kristallkeimbildung alle weiteren physikalisch-chemischen Eigenschaften der Fällungen weitgehend beeinflussen, weisen die Verff. darauf hin, daß hier neue experimentelle Untersuchungen nötig sind.

[1] Talanta (London) **1**, 334—343 (1958). Inst. Techn., Cleveland, Ohio (USA). — [2] Turnbull, D.: Acta Metallurgica **1**, 684 (1933). Klaus Brodersen

Analyse von Zweistoffgemischen. Nach Untersuchungen von M. Brandstätter-Kuhnert und A. Martinek[1] kann die *Glaspulvermethode* von Kofler nicht in allen Fällen für die quantitative Analyse von Zweistoffgemischen angewandt werden. Bei dieser Methode werden 24 Glaspulversorten, deren Brechungsexponenten sich jeweils um etwa 0,01 unterscheiden und die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Temperatur verwendet, um die Zusammensetzung von Zweistoffgemischen zu ermitteln. Aber nur, wenn die Temperaturkoeffizienten der Lichtbrechung für die beiden Stoffe gleich sind und wenn die Lichtbrechung der Konzentration proportional ist, erhält man im Temperatur-Konzentrationsdiagramm eine Gerade. Das trifft für chemisch ähnliche Stoffe zu. Sind dagegen die beiden Komponenten chemisch sehr verschieden oder bilden sie Molekülverbindungen, so können gekrümmte Kurven auftreten.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 803—811. Univ. Innsbruck (Österreich).
G. Denk

Eine systematische Untersuchung über die unlöslichen Substanzen bei qualitativen Analysen haben I. K. Taimni und J. S. Ahuja[1] im Zusammenhang mit früheren Arbeiten[2] begonnen. Die Verff. dampfen 0,5 g der Probe mit 15 ml konz. Salpetersäure ein und anschließend mit 15 ml konz. Salzsäure, sobald noch 5 ml der Salpetersäure verblieben sind, dampfen dann zur Trockne ein, nehmen in verdünnter Salzsäure auf, filtrieren und wägen zurück. Nach diesen Untersuchungen müssen zu den unlöslichen Substanzen ebenfalls gezählt werden: Die Nitroprussiate von Co, Ni und Cu; die Hexacyanoferrate(III) von Ni und Co; die geglühten Chromite von Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Cu, Ni, Be, Ce, U und Zr; die geglühten Aluminate von Cu, Co, Zn, Mn und Ni; die geglühten Arsenate von Zr, Ti und Cr; und geglühtes Chromphosphat sowie frisch hergestelltes Manganmetaphosphat.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 492—495 (1958). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Taimni, I. K., u. G. B. S. Salaria: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 4 (1956); vgl. diese Z. **154**, 42, 43 (1957). — Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 316 (1958); vgl. diese Z. **168**, 124 (1959). Klaus Brodersen

Radiometrische Titrationen mit Komplexbildnern schildern T. Braun, I. Maxim und I. Galateanu[1] am Beispiel des *Kupfers*. Bei Gegenwart von radioaktivem Silber, welches als unlösliches Jodat niedergeschlagen wird, kann Cu^{2+} mit ÄDTA titriert werden. Zunächst reagiert nur das Kupfer mit dem ÄDTA unter Bildung einer stabilen, löslichen Komplexverbindung. Die Aktivität der Lösung bleibt während dieser Zeit konstant. Erst wenn alle Cu^{2+}-Ionen verbraucht sind, setzt sich das ÄDTA mit dem Silber zu einem weniger beständigen, ebenfalls

löslichen Komplex um. In der Lösung steigt nun die Aktivität an; der Schnittpunkt der beiden Aktivitätskurven entspricht dem Äquivalenzpunkt.

[1] Nature (London) **182**, 936—937 (1958). Inst. Atomic Physics, Bukarest (Rumänien). G. Denk

ÄDTA-Titrationen. H. Flaschka, A. J. Barnard jr. und W. C. Broad[1] setzen ihren Bericht[2] fort und behandeln nun die Anwendungen der Titrationen. Nach einigen praktischen Hinweisen (Herstellung, Aufbewahrung, Standardisierung der ÄDTA-Lösungen, Selektivität usw.) werden in alphabetischer Reihenfolge die Kationen und Anionen besprochen, für welche komplexometrische Titrationsmethoden vorgeschlagen worden sind. Die Verfahren selbst werden jeweils kurz gekennzeichnet. Weitere Abschnitte betreffen die Untersuchung von pharmazeutischen und medizinischen Präparaten, die Analyse von organischen Verbindungen, von biologischem Material, die Bestimmung der Wasserhärte, neue Indicatoren, und zum Abschluß die radiometrische ÄDTA-Titration. In dem Bericht sind insgesamt 1011 Literaturstellen ausgewertet.

[1] Chemist-Analyst **46**, 106—111 (1957); **47**, 22—28, 52—56, 78—84, 109—112 (1958). Univ. Chapel Hill, North Carolina, u. J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, N. J. (USA). — [2] Barnard, A. J. jr., W. C. Broad u. H. Flaschka: Chemist-Analyst **45**, 86, 111 (1956); **46**, 18, 46, 76 (1957); vgl. diese Z. **160**, 143 (1958); **164**, 427 (1958). H. Kurtenacker

Über ÄDTA-Titrationen ohne organische Metallindicatoren berichtet B. Sen[1]. Metalle, deren ÄDTA-Komplexe Stabilitätskonstanten von log K = 15 und höher haben, können nach folgender Methode bestimmt werden. Die zu prüfende Lösung wird mit einer abgemessenen ÄDTA-Menge versetzt und der Überschuß mit Kobalt(II)-nitratlösung unter Zusatz von Ammoniumthiocyanat und Aceton zurücktitriert. Am Äquivalenzpunkt bildet sich der blaugefärbte Kobaltthiocyanatkomplex, der den Umschlagspunkt anzeigt. Ein Tropfen 0,01 m $Co(NO_3)_2$-Lösung ergibt in 100 ml Gesamtvolumen einen scharfen Umschlag. — *Ausführung.* 5—10 ml der zu prüfenden Th^{4+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} *oder* VO^{2+}-haltigen Lösung wird mit 15 ml ÄDTA-Lösung (0,01 m) versetzt. Der p_H-Wert wird mit Essigsäure oder Natriumcarbonat auf p_H 7 eingestellt und 1 g Ammoniumacetat zugesetzt. Nach Zugabe von 1 ml gesätt. Ammoniumthiocyanatlösung wird Aceton zugefügt, so daß dessen Menge, bezogen auf das Endvolumen, etwa 50 Vol% beträgt. Der ÄDTA-Überschuß wird mit 0,01 m Kobalt(II)-nitratlösung bis zum Auftreten der Blaufärbung zurücktitriert. Da der Endpunkt reversibel ist, kann bei schlechter Endpunktserfassung nochmals ÄDTA zugesetzt und zurücktitriert werden. Der ÄDTA-Überschuß ist so zu bemessen, daß mindestens 5 ml Kobaltlösung verbraucht werden. — Zur Bestimmung von Vanadat werden 10 ml Lösung mit 3—5 mg Vanadium mit einem Überschuß an 0,01 m ÄDTA-Lösung versetzt und durch einige Tropfen Eisessig schwach angesäuert. Nach Zusatz von 0,1—0,5 g Ascorbinsäure oder Hydroxylaminhydrochlorid wird die Lösung bis nahe zum Kochpunkt erhitzt und 1 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung wird abgekühlt, mit 1 g Ammoniumacetat versetzt und nach der angegebenen Vorschrift weiter behandelt. Beleganalysen zeigen, daß das Verfahren genaue Werte liefert. Die Gegenwart anderer Maskierungsmittel wie Ammoniumcitrat, Oxalsäure und K-Na-Tartrat stört nicht. Nur Cyanid beeinflußt die Bestimmung. Es kann ebenfalls nach dieser Methode bestimmt werden. Eine Mitteilung hierüber, sowie über die Bestimmung weiterer Metallionen, ist in Aussicht gestellt. Quecksilber kann nach diesem Verfahren nicht bestimmt werden, da es stabile Thiocyanatkomplexe bildet, während die Färbung des Kupfer-ÄDTA-Komplexes die Endpunktserkennung verhindert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 551—554 (1958). State Univ., Baton Rouge, La. (USA.). H. Zimmer

Die amperometrische Titration von Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) mit Zink in gepufferter ammoniakalischer Lösung verwenden PH. MECHELYNCK und W. SCHIETECATTE[1] um die *Löslichkeit von ÄDTE* in Abhängigkeit vom p_H-Wert zu ermitteln. Die Bestimmung kann rasch durchgeführt werden, ist genau und benötigt keinen Farbindicator. — Die Maßlösung war 10^{-3} m an Zink, 1 m an NH_4Cl, 1 m an Ammoniak, 10^{-1} m an Na_2SO_3, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen, und enthält 0,01% Gelatine. Zwischen den p_H-Werten 1,13 und 7,32 wurden gesättigte Lösungen von ÄDTE hergestellt, dann wurde mit Pufferlösung (1 m NH_4Cl, 1 m Ammoniak) verdünnt und titriert. Die Versuche zeigen, daß die Löslichkeit von ÄDTE von p_H 2—5 auf etwa 1 Mol/l ansteigt und dann konstant bleibt. Unterhalb von p_H 2 ist ebenfalls ein leichter Anstieg zu beobachten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 577—579 (1958). Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire, Mol (Belgien). G. DENK

Titrationen mit Blei(IV)-acetatlösungen. Nach Untersuchungen von A. BERKA und J. ZÝKA[1,2] können diese Titrationen, die bisher nur in wasserfreiem Medium (Eisessiglösung) angewendet worden sind[3], auch in wäßriger, gegebenenfalls mit Essigsäure oder Mineralsäure angesäuerter Lösung bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung durchgeführt werden. Als Anwendungsbeispiele werden die Titrationen von *Hydrazin(I)* und einigen seiner Derivaten *[Phenylhydrazin(II), p-Nitrophenylhydrazin(III), Isonicotinsäurehydrazid(IV), Semicarbazid(V)]* sowie von *Ascorbinsäure* behandelt[1]. Die Reaktionen verlaufen in den wäßrigen Lösungen viel rascher als in wasserfreiem Eisessig, außerdem sind die Potentialsprünge in den Äquivalenzpunkten viel deutlicher. Die Titrationen erfolgen mit 0,05 m Blei(IV)-acetatlösung in einem Volumen von etwa 30 ml unter Verwendung des Elektrodenpaars Platin — gesätt. Kalomelelektrode. Bei der Titration der wäßrigen Lösungen von I-sulfat, II-chlorid oder V-chlorid ist ein Zusatz von Säure nicht notwendig, III wird in 20%iger, IV in 10%iger Schwefelsäure titriert. Die Potentiale stellen sich augenblicklich ein. Das ausfallende Bleisulfat stört nicht. In allen Fällen werden für 1 Mol des zu untersuchenden Stoffes 2 Mole Blei(IV)-acetat verbraucht (Oxydation der Hydrazingruppe zu Stickstoff). Bei Einwaagen von 2—40 mg betragen die Bestimmungsfehler einige Zehntel Prozente. Ascorbinsäure wird in 50%iger Essigsäure unter Zusatz von 2 g Kaliumacetat auf 20 ml Lösung titriert. Der Acetatzusatz wirkt stark beschleunigend. Trotzdem muß in der Nähe des Äquivalenzpunktes (Verbrauch von 2 Molen Blei(IV)-acetat auf 1 Mol Ascorbinsäure) jeweils etwa 1 min bis zur Potentialeinstellung gewartet werden. — Zur Bestimmung von schwefelhaltigen Verbindungen (Thiosemicarbazid, Thioharnstoff, Thiosinamin) sowie von p-Aminophenol oder p-Phenylendiamin eignet sich das Titrationsverfahren nicht.

Bei der Titration von *α-Hydroxysäuren (Weinsäure, Mandelsäure, Gluconsäure* bzw. Calciumgluconat) und von *Mannit*[2] mit Blei(IV)-acetatlösung in acetatgepufferter Lösung erhält man im allgemeinen keinen brauchbaren Potentialsprung, weil die primären Oxydationsprodukte (Aldehyde, Ameisensäure) allmählich weiteroxydiert werden. Durch Einhalten gewisser optimaler p_H-Bereiche läßt sich die Erkennung des Endpunktes zwar etwas verbessern, die Potentialeinstellung braucht aber jeweils 5—10 min, so daß die Verfahren keine praktische Bedeutung haben. Die vergleichsweise untersuchten Oxydationen mit Kaliumperjodatlösung als Maßflüssigkeit zeigen, daß diese Reaktionen noch langsamer verlaufen als die mit Blei(IV)-acetat. Auch diese Verfahren sind selbst als Überschußtitrationen praktisch unbrauchbar[2].

[1] Chem. Listy **52**, 926—929 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2] Chem. Listy **52**, 930—935 (1958) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 2005—2011 (1958) [Deutsch]. — [3] TOMÍČEK, O., u. J. VALCHA: Chem. Listy **44**, 283 (1950); Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 113 (1951) vgl. diese Z. **137**, 215 (1952/53). A. KURTENACKER

Blei als Indicator bei amperometrischen Titrationen mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat. Ju. I. Usatenko und F. M. Tuljupa[1] stellen bei der Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von Natriumdiäthyldithiocarbaminat (DDC) fest, daß es sich an rotierenden Pt-Anoden oxydiert und die entsprechende Stromspannungskurve bei 0,4 V und 0,8 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) zwei Sättigungsströme aufweist. Beim amperometrischen Titrieren von Blei bei einer angelegten Spannung von 0,8 V stellte es sich heraus, daß das Pb-DDC nicht schon bei der ersten Zugabe des Titranten, sondern erst später ausfällt. Bei der Zugabe der DDC-Maßlösung wächst der Sättigungs(Diffusions)strom bis zur Bildung des ersten Niederschlages, dann fällt er wieder. Mit steigender Pb-Konzentration wachsen also sowohl der Diffusionsstrom als auch der Verbrauch des Titranten, bis sich der erste Niederschlag bildet. Diese Erscheinung beruht auf intermediärer Bildung von PbR^+-Ionen (R = Rest von DDC), welche später in Pb^{2+} übergehen und einen Niederschlag ergeben: $2\,PbR^+ \rightleftharpoons PbR_2 + Pb^{2+}$. Da sich PbR^+-Ionen früher bilden als die entsprechenden Ionen von Fe, Mn, Ni, Zn, Cd und anderen, aber später als die von Cu und Hg, kann das Pb-Salz als Indicator bei *Titrationen von Kupfer und Quecksilber* in Gegenwart anderer Metalle (Fe, Zn, Mn, Cd, Cr, Pb, Al) dienen. Am Endpunkt erscheint ein Anodendiffusionsstrom infolge der Oxydation von PbR^+-Ionen. Bei allzu großem Pb-Überschuß ist der Verbrauch an Titrant etwas geringer, so daß z. B. bei 1000fachem Überschuß statt 0,83 ml nur 0,79 ml verbraucht werden. Bei der Silberbestimmung erhält man um 12—13% zu niedrige Werte. Die Anwesenheit von Ni stört die Cu- oder Hg-Bestimmung nicht, wenn die Bedingung Pb : Ni $\geqslant$ 3 : 1 erfüllt ist. Wismut stört. Die besten Stromspannungskurven erhält man in Chloridlösungen; Sulfationen dürfen nicht zugegen sein. — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende Lösung, die 0,2—4,0 mg Hg oder 0,06—2,0 mg Cu enthält, mit 2—5 ml 0,1 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung, gibt 0,5 g Kaliumtartrat, 1 g Natriumacetat sowie 5—10 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung zu und verdünnt mit Wasser auf 40—50 ml (der p_H-Wert der Lösung soll jetzt im Bereich 4—7 liegen). Nach Einsenken der Platinelektrode und Verbinden mit der Kalomelelektrode legt man eine Spannung von 0,8—0,9 V an (der positive Pol liegt am Pt) und titriert unter Rühren mit 0,01 m DDC-Lösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1327—1331 (1958) [Russisch]. Chem.-technol. Inst., Dnjepropetrovsk. O. Gautsch

Die qualitative Analyse von Metallen der Kupfer- sowie der Eisen-Aluminium-Gruppe nach dem früher veröffentlichten Schema[1] hat G. B. S. Salaria[2] etwas modifiziert, auch für die Analyse *bei Anwesenheit von Phosphat.* Der Verf. bemerkt unter anderem noch, daß bei der Abtrennung des *Bleis* als Sulfat auch Wismut als basisches Sulfat mitgerissen wird. Man kann wie üblich in Ammoniumacetat lösen und nur Blei als Chromat fällen. — *Kupfer* fällt im Gegensatz zu früheren Angaben[1] als Kupfer(I)-sulfid, welches sich in Salpetersäure (1 : 3) löst und als Hexacyanoferrat(II) fällen läßt. — Die Abtrennung des *Cadmiumchlorids* vom *Nickel-* und *Kobaltchlorid* wird besser mit Ammoniak vorgenommen. Man neutralisiert die Lösung, behandelt mit dem Sulfidreagens, säuert mit Salzsäure an und kann das Cadmiumsulfid abfiltrieren, während sich Kobalt und Nickel im Filtrat nachweisen lassen. — Bei Abwesenheit von Eisen muß das Phosphat abgetrennt werden, weil es den *Erdalkalinachweis* stört. — Bei Phosphatanwesenheit behandelt man die Cr, Al und Zn enthaltende Fällung mit Essigsäure (es geht nur Aluminiumhydroxyd, nicht aber das Aluminiumphosphat in Lösung) und weist im Filtrat das *Aluminium* nach.

[1] Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 513 (1955); vgl. diese Z. **152**, 446 (1956); vgl. dazu außerdem diese Z. **143**, 292 (1954); **154**, 42 (1957). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 605—606 (1958). Government College, Rohtak, Punjab (Indien). Klaus Brodersen

Über die Darstellung metallfreier Salzsäure und Ammoniaklösung berichten H. Irving und J. J. Cox[1]. — *Ausführung. Darstellung von Salzsäure.* In das Bodengefäß eines Exsiccators von 4—6 l Fassungsvermögen, werden 500 ml Salzsäure (D 1,18) eingefüllt. Die Säureoberfläche soll etwa 200—300 cm^2 betragen. Auf einem Rost aus Glasstäben steht ein Polyäthylengefäß mit 250 ml Leitfähigkeitswasser, das durch doppelte Destillation und Ionenaustausch gereinigt worden ist. Die Wasseroberfläche soll etwa 30 cm^2 betragen. Der Exsiccator bleibt bei etwa 18—20° C einige Tage stehen. Nach 2 Tagen beträgt die Salzsäurekonzentration im Polyäthylenbecher 2 n, nach 4 Tagen 3 n. Nimmt man nur 50 ml Wasser, so erhält man nach 3 Tagen eine 10 n Salzsäure. Durch Eigenkonvektion wird für eine gute Durchmischung der Lösung gesorgt, so daß man ein Destillat von gleichförmiger Zusammensetzung erhält. — Zur *Darstellung von Ammoniaklösung* wird der Exsiccator mit 500 ml Ammoniaklösung (D 0,880) beschickt. Bei Anwendung von 50 ml Wasser erhält man nach 2 Tagen eine 9,5 n Lösung, während bei 250 ml Wasser und 4 Tagen eine Konzentration von 8,7 n erreicht wird. Diese Lösungen sind völlig metallfrei. Die Methode läßt sich auf die Darstellung von Brom- und Jodwasserstoffsäure sowie schwefliger Säure übertragen, während Versuche zur Gewinnung von reiner Salpeter- und Essigsäure wegen des geringen Dampfdruckes dieser Verbindungen ohne Erfolg verlaufen.

[1] Analyst **83**, 526—528 (1958). Inorg. Chem. Lab., South Parks Road, Oxford (England). H. Zimmer

Die Herstellung, Titerstellung und Stabilität von Mangan(III)-pyrophosphatlösungen haben M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata[1] eingehend untersucht. Mangan(III)-pyrophosphat (E = 1,22 V, vs. N.H.E.), das als oxydierendes Reagens in der Maßanalyse Verwendung findet, kann nach einer der üblichen Methoden durch Oxydation mit Permanganat oder Salpetersäure hergestellt werden. Eine 0,1 n Maßlösung ist oberhalb p_H 3,5 (am besten bei p_H 4—6) etwa einen Monat haltbar. Sie wird gegen Chinon oder noch besser gegen Mohrsches Salz eingestellt. Titrationen mit Mangan(III)-pyrophosphatlösungen können ohne Schwierigkeiten in salzsaurer Lösung durchgeführt werden.

[1] Jap. Analyst **7**, 644—646 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Sci. Kyoto Univ. (Japan). K. Machner

Untersuchungen über die analytisch-chemischen Eigenschaften von Oxinderivaten hat R. G. W. Hollingshead[1] ausgeführt. In der Hoffnung, ein Reagens mit größerer Selektivität zu finden, hat der Verfasser das Verhalten von *8-Hydroxy-7-morpholinomethylchinolin-5-sulfonsäure, 8-Hydroxy-7-piperidinomethylchinolin-5-sulfonsäure, 8-Hydroxy-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-chinolin-4-carbonsäure, 8-Hydroxy-2-n-hexylchinolin-4-carbonsäure* und von *8-Hydroxy-2-(1-äthylpropyl)-chinolin-4-carbonsäure* gegenüber *Cu, Ni, Al, Zn, Mg, Ga, In, Tl, Y, Cd, Co* und *Fe*, untersucht. Es konnten in keinem Falle die analytisch-chemischen Eigenschaften des „Oxins" verbessert werden. Lediglich Tl(III) bildet mit der 8-Hydroxy-2-n-hexylchinolin-4-carbonsäure eine rosafarbene Lösung, die für Tl(III) spezifisch ist.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 447—457 (1958). British Drug Hs., Poole, Dorset (England). Klaus Brodersen

Die Eignung des Ammoniumsalzes der Phenylhydrazindithiocarbaminsäure als analytisches Reagens haben A. Musil und W. Haas[1] untersucht. Zu seiner Darstellung werden 21,6 g Phenylhydrazin und 18 g Schwefelkohlenstoff in Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniak behandelt (es wird ein mittelstarker Strom Ammoniakgas eingeleitet). Schon nach kurzer Zeit scheidet sich das in Alkohol unlösliche Ammoniumsalz in blendend weißen Stäbchen ab, die nach 15 min abgesaugt und

nacheinander mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Die Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung zeigt schwach saure Reaktion, färbt sich unter der Einwirkung von Luftsauerstoff allmählich blau und wird trübe. Eine 0,2%ige wäßrige Reagenslösung liefert mit zahlreichen Metallen schwerlösliche, gut filtrierbare Niederschläge. Es wird unter anderem über die quantitative Bestimmung von Silber, Kupfer und Blei berichtet. — *Arbeitsweise. Silber.* Durch Umsetzung verschiedener Silbermengen mit jeweils der gleichen Reagensmenge werden verschieden gefärbte Niederschläge erhalten. Eine Lösung von genau 1,05 mg Silber/10 ml liefert nach Zugabe von 1,00 ml der 0,2%igen wäßrigen Reagenslösung eine gelbe Fällung, während bei einem Silbergehalt von 1,04 mg und darunter ein weißes, kolloidales Reaktionsprodukt erhalten wird. Der Farbunterschied der beiden Umsetzungsprodukte läßt sich zu einer quantitativen Silberbestimmung auswerten. Es braucht nur das Grenzvolumen der Niederschlagsbildung festgestellt zu werden, das heißt, man muß an Hand einer Verdünnungsreihe jenes Volumen der zu untersuchenden Silberlösung ermitteln, bei dem nach Zugabe von 1,00 ml der 0,2%igen Reagenslösung die gelbe Fällung zu beobachten ist. — *Kupfer* zeigt ein dem Silber analoges Verhalten und kann dementsprechend ganz ähnlich bestimmt werden. Es werden wechselnde Kupfermengen (verdünnt auf 10 ml) mit jeweils 1,00 ml der 0,2%igen Reagenslösung zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufkochen erhält man entweder eine intensiv gelbe, kolloidale Lösung (bei Kupfermengen unter 1,0 mg) oder eine gelbbraune bis braunschwarze Fällung (bei Kupfermengen von genau 1,0 mg und darüber). Der Ausflockungspunkt wird immer dann erreicht, wenn ein bestimmtes Kupfer-Reagens-Verhältnis vorliegt (1 Grammion Kupfer: 2 Mol Reagens). — Die *Bleibestimmung* wird gravimetrisch durchgeführt. Man versetzt die neutrale oder schwach salpetersaure Probelösung mit einem 3- bis 4fachen Überschuß an 0,2%iger Reagenslösung, gibt zur Klärung der überstehenden Lösung etwas festes Ammoniumnitrat zu und filtriert (Filtertiegel). Der Niederschlag wird 2- bis 3mal mit kaltem Wasser gewaschen, $1^1/_2$—2 Std bei 120° C getrocknet und ausgewogen. Analysenfaktor = 0,3612. — Die Beleganalysen zeigen in jedem Falle sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 756—765. Univ. Graz (Österreich). K. Machner

Titan. R. C. Rooney[1] hat Untersuchungen über die *Eigenschaften von Titan(IV)-diäthyldithiocarbaminat* und über dessen *Anwendbarkeit in der chemischen Analyse* angestellt. Die Verbindung fällt als leuchtend gelber Niederschlag aus, wenn man Titanlösungen im p_H-Bereich 1—6 mit Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung versetzt. Daneben scheidet sich bei Werten unter p_H 5 viel weiße Diäthyldithiocarbaminsäure mit aus. Der Niederschlag kann nur in einem sehr engen p_H-Bereich in unmittelbarer Nähe von p_H 2,0 aus der wäßrigen Phase mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Bei p_H 4,5 findet fast keine Extraktion statt, bei etwa p_H 5,5 steigt die Extrahierbarkeit auf ungefähr 50%, um bei höheren p_H-Werten rasch auf Null abzusinken. Die Extraktion bei p_H 2,0 wird nicht beeinträchtigt durch Sulfat, Chlorid, Nitrat, Acetat und Perchlorat, dagegen verhindern Oxalat, Citrat, Tartrat, Phosphat und ÄDTA die Extraktion vollständig. Die gelbe Chloroformlösung des Titankomplexes ist für UV-Licht im Wellenlängenbereich unterhalb 420 mμ praktisch undurchlässig. Da das Reagens selbst bei 410—420 mμ nur wenig absorbiert, könnte man auf diesem Wege das Titan spektrophotometrisch empfindlicher als nach dem Wasserstoffperoxydverfahren bestimmen. Praktisch geht dies aber nicht, weil die gelbe Lösung wegen der Unbeständigkeit des Titankomplexes rasch verblaßt. Der Hauptwert der Ausschüttelungsreaktion liegt in der Möglichkeit, das Titan zusammen mit einigen anderen Elementen von Al, Ce usw. zu trennen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 428—431 (1958). The British Cast Iron Res. Assoc., Birmingham (England). A. Kurtenacker

Neue Pyridinazofarbstoffe als chelatometrische Indicatoren werden von L. Sommer und M. Hniličková[1] vorgestellt. Verff. haben die Pyridin-(2-azo-2)-chromotropsäure, die Pyridin-(2-azo-2)-amino-1-oxy-8-naphthalin-3,6-disulfonsäure und Pyridin-(2-azo-4)-resorcin synthetisiert und empfehlen die genannten Farbstoffe als Indicatoren bei Titrationen einer Reihe von Metallen mit ÄDTA. — *Kupferbestimmung mit Pyridin-(2-azo-2)-chromotropsäure.* Man titriert schwach saure ($p_H > 3$), mit Natriumacetat gepufferte oder schwach ammoniakalische 0,01 bis 0,001 m Kupfer(II)-salzlösungen, die 2 Tropfen der 2%igen wässerigen Lösung des Indicators auf 10 ml Lösung enthalten, mit 0,01 m ÄDTA-Lösung. Der Äquivalenzpunkt wird durch einen scharfen Farbumschlag von Weinrot nach Orange (in saurer Lösung) bzw. Blauviolett nach Rosaorange (in ammoniakalischem Titrationsmedium) angezeigt. — *Kupferbestimmung mit Pyridin-(2-azo-2)-amino-1-oxy-8-naphthalin-3,6-disulfonsäure.* Die 0,002 m Kupfer(II)-salzlösungen werden mit 0,5%iger wässeriger Indicatorlösung (3 Tropfen auf 50 ml) versetzt und in natriumacetatgepufferten oder schwach ammoniakalischem Reaktionsmedium mit 0,01 m ÄDTA-Lösung titriert. Die Färbung ist vom p_H-Wert und der Kupferkonzentration abhängig. Der Farbumschlag erfolgt von Blau nach Rosa, in saurem Milieu ($p_H \leqq 4$) wird er schleppend. — *Titrationen mit Pyridin-(2-azo-4)-resorcin.* Dieser Indicator eignet sich für eine ganze Reihe von Metallen. Man verwendet 1—2 Tropfen der 0,2%igen wässerigen Lösung auf je 10 ml Probelösung. Bei Titrationen von *Zink*salzlösungen, die in natriumacetat- oder hexamethylentetramingepuffertem oder schwach ammoniakalischem Reaktionsmedium ($p_H > 5$) durchgeführt werden, wird der Äquivalenzpunkt durch einen scharfen Farbumschlag von Rot nach Gelb angezeigt. *Cadmium* kann am besten in schwach ammoniakalischer Lösung titriert werden, während für *Blei(II)* außerordentlich scharfe Farbumschläge in mit Hexamethylentetramin gepuffertem Titrationsmedium zu beobachten sind. *Wismut* wird in 0,1 n salpetersaurer Lösung titriert, der Farbumschlag erfolgt von Rot nach Gelb (der Indicator ist gleichwertig mit Brenzcatechinsulfonphthalein oder Xylenylorange). Die *Kupfer*titration soll am besten in natriumacetatgepufferter Lösung oberhalb p_H 5 durchgeführt werden. Der Äquivalenzpunkt wird durch einen Farbumschlag von Weinrot nach Grün angezeigt. — Die genannten chelatometrischen Indicatoren sind zur ÄDTA-Titration besser geeignet als Pyridin-(2-azo-1)-naphthol(2), Pyridin-(2-azo-2)-naphthol(1) oder Pyridin-(2-azo-1)-dioxynaphthalin(2,7).

[1] Naturwissenschaften **45**, 544 (1958). Univ. Brünn (ČSR). K. Machner

Über Vorteile bei der Verwendung von Brucin als Indicator bei der Cerimetrie gegenüber Indicatoren der Diphenylaminreihe berichten G. Gopala Rao und T. P. Sastry[1]. Brucin kann auch in Abwesenheit von Phosphorsäure angewendet werden, Wolframsäure stört nicht. Nickelsalze stören bis zu einer Konzentration von 1% nicht; Kobaltsalze stören bei einer Konzentration von mehr als 0,1%. *Eisen(II)* kann unter Zusatz von 10—30 Tropfen 0,1%iger Brucinlösung in 3,0 n Schwefelsäure oder Essigsäure in Lösungen verschiedener Schwefelsäuregehalte (zwischen 0,5 und 8,0 n) mit 0,01 bis 0,1 n Cer(IV)-sulfat titriert werden. Der Endpunkt wird durch die Rosafärbung des Indicators scharf angezeigt, die 1 min stabil ist. Titrationen sind auch in bis zu 2 n Salzsäure möglich. Bei der Titration von 5—10 ml 0,05 n *Cyanoferrat(II)-lösung* mit 1,0 ml Brucinlösung muß man auf 200 ml verdünnen, um die Färbung von gebildeten Cyanoferrat(III) abzuschwächen. Hier soll die Schwefelsäurekonzentration 4 n nicht übersteigen, am besten titriert man in 0,5 bis 1 n Schwefelsäure.

[1] Talanta (London) **1**, 213—215 (1958). Andhra Univ., Waltair (Süd-Indien). R. Fresenius

Die Meßmethoden für Radiokohlenstoff besprechen G. KRAKAU und H. SCHNEIDER[1] in einer zusammenfassenden Darstellung über die Nachweisempfindlichkeiten von Geiger-Müller-Zählrohren, Proportionalzählrohren, Scintillationszählern mit festem oder flüssigem Leuchtstoff und photographischen Emulsionen. Als neues Meßverfahren geben die Verfasser die Messung gasförmigen $^{14}CO_2$ in einem sogenannten „Hohlphosphor" der Firma Nuclear Enterprise (plastic phosphor NE 102) mit einem Scintillationszähler an. Man leitet dabei die zu untersuchende Gasprobe in einen Hohlraum eines festen Leuchtstoffes und gewinnt so eine sehr gute Strahlenausbeute und Nachweisempfindlichkeit wegen der günstigen geometrischen Verhältnisse bei der Messung. Nach Meinung der Verfasser sind Messungen mit Proportionalzählrohren[2] oder einem Flüssigkeits-Scintillometer[3] wegen ihrer niedrigen spezifischen Nachweisgrenze für Altersbestimmungen mit Kohlenstoff-14 am besten geeignet. Für Leitisotop-Untersuchungen, die im allgemeinen eine etwas höher spezifisch aktive Meßprobe zur Verfügung stellen, empfehlen die Verfasser die Scintillometer mit flüssigem[4] oder festem[1] Leuchtstoff oder die Verwendung photographischer Emulsionen[5].

[1] Atomkernenergie **3**, 515—522 (1958). Univ. Gießen. — [2] BRANNON, H. R., M. S. TAGGART u. M. WILLIAMS: Rev. Sci. Instruments **26**, 269 (1955). FERGUSSON, G. J.: Nucleonics **13**, 18 (1955). — [3] ARNOLD, J. R.: Science **119**, 155 (1954). — [4] BARENDSEN, G. W.: Rev. Sci. Instruments **28**, 430 (1957). — [5] REINHARZ, M., u. G. VANDERHAEGE: Nuovo Cimento (NS) **12**, 243 (1954). KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung der Aktivität von Kohlenstoff-14-Bariumcarbonat mit sehr geringer spezifischer Aktivität verwenden D. G. NATHAN, J. D. DAVIDSON, J. G. WAGGONER und N. I. BERLIN[1] die Zählmethode mit Einbettung in ein thixotropes Scintillator-Gel nach FUNT[2] sowie WHITE und HELF[3] mit gutem Erfolg. Man bringt das fein gepulverte C-14-Bariumcarbonat mit dem Gel, welches einen organischen Stoff, der leicht zur Scintillation angeregt wird, enthält, in eine Flasche und bestimmt mit einem Photomultiplier mit angeschlossenem Impulshöhenanalysator die Energieverteilung der Impulse. Diese Methode ergibt bei 200 mg Bariumcarbonat eine 56%ige Erfassung der β-Strahlung des Kohlenstoff-14. Die Genauigkeit liegt bei $\pm$ 1%.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 915—917 (1958). U. S. Publ. Health Serv., Bethesda, Md. (USA.). — [2] FUNT, B. L.: Nucleonics **14**, 83 (1956). — [3] WHITE, C. G., u. S. HELF: Nucleonics **14**, 46 (1956). KLAUS BRODERSEN

Die Aktivierungsanalyse mit einer Antimon-Beryllium-Neutronenquelle von 10^3—10^4 Neutronen/sec/cm² haben A. K. DE und W. W. MEINKE[1] untersucht. Die Neutronen werden durch eine (γ, n)-Kernreaktion aus dem Beryllium mit den energiereichen γ-Strahlen des Antimon-124 gebildet. Das Sb-124 besitzt eine Halbwertszeit von nur 60 Tagen. Daher ist von Zeit zu Zeit die Reaktivierung der Quelle durch neues Sb-124 nötig. Die Quelle selbst kostet 44 $, die Herstellung von Sb-124 im Reaktor kostet 45 $ für eine Bestrahlungszeit von 1 Monat. — Zur *Ausführung* der Analyse kommt man nach der Bestrahlung der Probe in der Sb-Be-Neutronenquelle ohne chemische Trennung der entstandenen radioaktiven Atomarten aus und bestimmt nur den Aktivitätsabfall mit der Zeit und die jeweilige Energieverteilung der ausgesandten γ-Strahlung. Die Verff. haben die Reproduzierbarkeit der Methode unter anderem an Ferromangan-Legierungen geprüft. Die Genauigkeit der Bestimmungen liegt bei $\pm$ 1% und variiert etwas mit dem Wirkungsquerschnitt der einzelnen Nuklide für Neutronen. Im Original sind die Nachweisempfindlichkeiten für über 100 verschiedene Atomarten angeführt. Die Bestrahlungszeiten liegen zwischen 5 und 60 min.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1474—1482 (1958). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA). KLAUS BRODERSEN

Den Selbstbau eines einfachen Mikro-Spektrophotometers beschreiben D. F. H. Wallach und D. M. Surgenor[1]. Das Gerät wird an ein normales Mikroskop mit modifizierten vorgefertigten Teilen angebaut. Das Licht einer 10 Watt-Zirkonium-Bogenlampe (Typ Sylvania C-10) wird von einer 60 mm-Linse gesammelt und der Bogen auf dem Eintrittsspalt abgebildet. Ein modifiziertes Hilger-Glasspektroskop wird als Monochromator verwendet. Die Kollimatorlinse hat eine Brennweite von 250 mm. Das vom Prisma zerlegte Licht wird von einer Teleskoplinse (f = 250 mm) fokussiert und über ein rechtwinkliges Prisma der Strahl nach oben auf den Austrittsspalt gelenkt. Die genau gefertigten Messingspalten können von 25—250 μ verstellt werden. Vom Strahl hinter dem Austrittsspalt wird durch eine 0,5 mm starke Quarzplatte, die unter 45° zur optischen Achse steht, etwa 5% des Lichtes für den Vergleichs-Elektronenvervielfacher abgezweigt. Danach wird der Lichtstrahl mit einer Linse (f = 20 mm) auf etwa 0,2 mm Durchmesser gebündelt, so daß er die Küvette, die aus abgeschliffenem Capillarrohr von 6 mm Durchmesser und 1 mm Bohrungsdurchmesser sowie 10 mm Länge mit je einem Deckplättchen von 1 mm Stärke hergestellt ist, ohne die Wände zu streifen durchstrahlt. Der Strahl tritt nun in das 5fach vergrößernde Objektiv ein und trifft dann auf den Meß-Elektronenvervielfacher. Die Justierung der Küvetten, die in einem Kunststoffhalter stehen (je 5 Bohrungen für Blind- und Probelösungs-Küvetten), wird über ein 10fach vergrößerndes Okular mit einem in den Strahlengang schwenkbaren Spiegel vorgenommen. Die verwendeten Sekundärelektronen-Vervielfacher (Typ 1 P 21) werden aus einer Batterie gespeist und sind in einer feinregelbaren Brückenschaltung gegen einander geschaltet. Die Ablesung der Absorptionswerte erfolgt auf der Skala eines mit 0,1% geeichten direkt ablesbaren Potentiometers. Eine besondere Dunkelstrom-Kompensation ist vorgesehen. Der Anzeigenfehler liegt unter 1%. Ein Absorptionsspektrum von einem Didym-Filterglas als Beispiel zeigte eine gute Auflösung. Die Bandbreite betrug bei 400 mμ 2 mμ, bei 700 mμ etwa 7 mμ. Das Gerät eignet sich als Mikrocolorimeter, da zur Füllung der Küvetten nur 10 μl benötigt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1879—1882 (1958). Harvard Med. School, Boston, Mass. (USA). H. Pohl

Zur Eichung eines Gamma-Spektrometers mit Scintillationszähler (Natriumjodidkristall mit Thallium aktiviert) empfehlen L. J. Beaufait jr., E. E. Anderson und J. P. Peterson[1] die Verwendung folgender Isotope als Standards: *Cadmium-109*, *Barium-133*, *Zinn-113*, *Caesium-137*, *Natrium-22*, *Mangan-54*, *Zink-65* und *Kobalt-60*. Die dazugehörigen Gamma-Energien sind: 0,087; 0,356; 0,393; 0,662; 1,28; 0,84; 1,12; und 1,33 MeV. Im Original ist die Herstellung der Eichpräparate beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1762—1764 (1958). Tracerlab, Inc., Richmond 3, Calif. (USA). Klaus Brodersen

Bei voltammetrischen Studien mit einer Graphit-Indicatorelektrode haben P. J. Elving und A. F. Krivis[1] festgestellt, daß derartige Elektroden in mineralsauren Lösungen nur mit schlechter Reproduzierbarkeit anwendbar sind, denn auch bei Imprägnierung mit Wachs dringt offenbar stets Lösung in die Elektrode ein. In neutralen oder schwach sauren Lösungen ist ihre Eignung demgegenüber mit der einer Platinelektrode vergleichbar. Allerdings bedarf es stets des Herausfindens der Optimalbedingungen für jeden einzelnen Fall und einer sorgfältigen Reproduktion dieser Bedingungen. Maßgebend sind hierbei nicht allein die Vorbehandlung der Elektrode, die Art der Leitsalzlösung, ihre Temperatur oder ihr p_H-Wert, sondern auch die Geschwindigkeit (200 mV/min wird verwendet) und Richtung der Polarisierung. Verwendet werden bei 80° C mit Wachs imprägnierte und mit Seal-

All-Zement bedeckte spektralreine Graphitstäbe mit vor jeder Messung durch Absägen erzeugter frischer Oberfläche. Bei *Silber-* und *Quecksilberreduktion* werden die gleichen Polarogramme wie an Platin erhalten, bei *Eisenreduktion* schlechtere. Bei *Chinon-Hydrochinon* in 0,5 m Acetatpufferlösung vom p_H 5,45 fallen die Halbstufenpotentiale bei Reduktion und Oxydation nicht zusammen. Gute Polarogramme werden auch für die Oxydation der drei *isomeren Phenylendiamine* in der gleichen Grundlösung erhalten. Die Elektronigkeit dieser Elektrodenreaktionen wird abgeleitet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1645—1648 (1958). Univ., Ann Arbor, Mich. (USA). K. Cruse

Eine Bürette für reductometrische Titrationen beschreiben M. Matrka, B. Smetana und Z. Ságner[1]. Die Vorrichtung (vgl. Abb. 1) besteht aus einer automatischen 25 ml-Bürette mit angeschmolzenem Vorratsbehälter, aus dem sie mittels eines Zweiwegehahns gefüllt wird. Die Verbindung mit der Luft wird durch Wasserstoff verhindert, den die in einem 100 ml-Kolben *E* befindliche Salzsäure mit Zinkspänen im Kölbchen *F* entwickelt. Der Wasserstoff wird durch eine kleine Menge an vorgelegter Meßflüssigkeit gewaschen. Kolben *E* enthält noch ein Entlüftungsrohr *G*. Kölbchen *F* ist am Boden in eine Spitze mit kleiner Öffnung ausgezogen. Damit taucht es in die Salzsäure ein. Durch Hahndrehung füllt man die Bürette. Beim Sinken des Flüssigkeitsspiegels in der Bürette erniedrigt sich der Druck und Säure wird in *F* eingesaugt. Der Druckausgleich stellt sich durch Wasserstoffentwicklung ein, Wasserstoffüberdruck verdrängt wieder die Säure aus *F*. Den Vorratsbehälter füllt man, indem man zuerst inertes Gas, das mit Titan(III)-chloridlösung, der Weinsäure zugesetzt ist, gewaschen wird, um Spuren Sauerstoff zu beseitigen, durch die Apparatur leitet, und hierauf damit aus der Vorratsflasche Meßflüssigkeit in den Bürettenvorratsbehälter drückt. Man beläßt 12 Std und ermittelt dann den Faktor (seine Konstanz ist ein Beweis für die Dichtigkeit des Geräts).

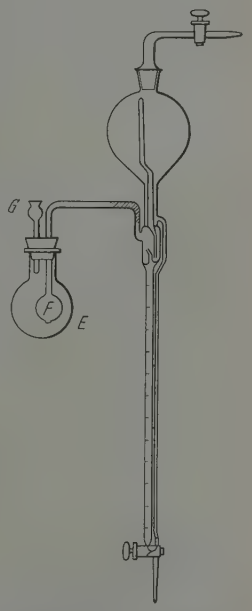

Abb. 1. Bürette für reduktometrische Titrationen nach Matrka, Smetana u. Ságner

[1] Chem. Průmysl **8**, 367 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synth. u. ostböhm. chem. Werke, Pardubice-Rybitví (ČSR). H. Freytag

Neue Mikropipetten. In einer Mitteilung vom Komitee für mikrochemische Apparaturen empfehlen A. Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, E. L. Jolley, J. A. Kuck, J. J. Moran und C. L. Ogg[1] neue Mikropipetten, die für einen Meßbereich von 1—4 μl und 5—500 μl bestimmt sind (Abbildungen und genaue Konstruktionsangaben im Original). Zum Eichen werden die Pipetten leer und mit Quecksilber gefüllt gewogen, oder das Quecksilber wird nach dem Ausleeren in eine Porzellanschale gewogen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1702—1703 (1958). Div. Analyt. Chemistry, Amer. Chem. Soc. (USA). K. Machner

Bei der Thermowaage von Chévenard kann der Auftrieb der warmen Luft in dem Ofen wesentliche Fehler in der Gewichtsbestimmung verursachen. Cl. Duval[1] empfiehlt zur Vermeidung dieser Fehler in dem Verschlußstopfen des Ofens geeignet verteilte Löcher anzubringen (Abbildungen im Original).

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 705—708. École Nationale Supérieure de Chimie, Paris (Frankreich). H. Kurtenacker

Eine vollautomatische Titriereinrichtung zur Säure-Base-Titration haben J. F. Brown und R. J. Weir[1] konstruiert. Die Apparatur (zahlreiche Abbildungen und genaue Konstruktionsbeschreibungen im Original) verrichtet sämtliche Arbeitsgänge von der Probenahme bis zum Auswaschen des Titrierbechers und wiederholt die Titration in einem bestimmten Zeitabstand. Sie eignet sich ausgezeichnet für Reihenanalysen und arbeitet mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1%. Ein Standardmodell, das von der ursprünglichen Konstruktion nur unwesentlich abweicht, wird von der Fa. Electronic Instruments Limited, Richmond, Surrey (England) unter dem Namen „Titromatic Analyser" hergestellt.

[1] Analyst **83**, 491—503 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Billingham, Co. Durham (England). K. Machner

Eine Filtrationsvorrichtung, die in Kombination mit einer Pipette verwandt wird, beschreibt Huo-Ping Pan[1]. Ein 2 cm langes Glasrohr aus 9 mm-Pyrexglas, das in der Mitte durch drei Einkerbungen verengt ist, wird in der unteren Hälfte mit der Filtersubstanz wie Glaswolle, Filterschleim oder ähnliches beschickt. In die obere Hälfte wird ein passendes Vinylplastikrohr von 6 mm Länge eingesetzt. Zur Filtration wird die Pipettenspitze in das obere Teil in das Plastikrohr eingeschoben und die Flüssigkeit vorsichtig angesaugt. Vor der Entleerung des Inhaltes wird die Vorrichtung, die vielseitig anwendbar ist, wieder abgenommen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 713—714. Inst. Techn., Cambridge, Mass. (USA). H. Zimmer

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Eine Methode zur direkten massenspektrometrischen Bestimmung des Deuteriumgehalts im Deuterobenzol haben G. A. Semenov und M. Ja. Turkina[1] entwickelt. Das Verbrennen des Deuteriums in organischen Verbindungen zu schwerem Wasser und dessen anschließende massenspektrometrische Bestimmung bereiten erhebliche Schwierigkeiten und gestatten keine quantitative Bestimmung der verschiedenen Grade der Deuterierung in Benzolgemischen. Daher ist ein direktes Verfahren ohne Verbrennung entworfen worden, da bekannt ist[2], daß Massenspektrogramme von Deuterobenzolgemischen auch durch niedrige Ionisationsspannungen erhältlich sind[3]. Bei Molekülgemischen mit verschiedenen Stufen der Deuterierung kann dadurch die Stromintensität der Ionenmoleküle sehr einfach gemessen und damit der relative Gehalt der Komponenten im Gemisch elektrometrisch registriert werden, wobei die Ionisationsspannung bis auf 8 Volt herabgesetzt werden kann. Bei Verwendung von Benzol (p. a.) zeigen die Resultate, daß das Spektrogramm oberhalb 15 eV aus zwei Maxima, entsprechend den molekularen Massen 78 und 79 besteht, wobei das Maximum bei 79 durch das Auftreten von ^{13}C und von vorneherein anwesendem D (^{2}H) erklärt werden kann. Noch mit 14 eV erhält man Spektrogramme mit genügender Intensität. Deuteriertes Benzol wird mit Hilfe von deuteriumhaltigem Ammoniak (mit Kaliumamid als Katalysator)

hergestellt. Bei der Berechnung der Intensitätsverhältnisse muß für ^{13}C und den von vorneherein anwesenden schweren Wasserstoff eine Korrektur angebracht werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1084—1086 (1958) [Russisch]. Inst. angew. Chemie (UdSSR). — [2] ROBERTS, R. H., u. S. E. JOHNSEN: Analyt. Chemistry **20**, 1225 (1948). — [3] STEVENSON, D. P., u. E. D. WAGNER: J. Amer. chem. Soc. **72**, 5612 (1950). — FIELD, F. H., u. S. H. HASTINGS: Analyt. Chemistry **28**, 1248 (1956); vgl. diese Z. **156**, 42 (1957). O. GAUTSCH

Stickstoff in der Größenordnung von 1—1000 μg läßt sich nach dem Kjeldahl-Verfahren in der von C. A. LANG[1] bekannt gegebenen *Methode* wie folgt bestimmen: Eine elektrische Heizplatte von 375 Watt wird in Sand in einer Metallschale von 20,5 cm ⌀ und 5,0 cm Tiefe eingebettet. Diese wird mit einer Asbestplatte abgedeckt, in der eine Reihe von schrägen Löchern angebracht ist, um die Reagensgläser (15×125 mm) aufzunehmen. Es können etwa 40 Proben gleichzeitig analysiert werden. In jedes Röhrchen wird eine Probe von höchstens 5 mg oder 1 ml eingewogen und mit 0,20 ml Zerstörermischung versetzt. Diese besteht aus 40 g Kaliumsulfat, 2 ml Selenoxychlorid, Wasser auf 250 ml und 250 ml Schwefelsäure; manchmal können auch 20 ml einer 1,0 m Kupfersulfatlösung zugesetzt werden. Die Röhrchen werden gleichzeitig mit Standardproben 2,5 cm tief in den Sand eingegraben und erhitzt. Ein Röhrchen enthält Schwefelsäure und ein Thermometer. Nach 1,5 Std ist eine Temperatur von 310—320° C erreicht. Diese Temperatur wird 1 Std eingehalten und danach kühlt man auf 20—27° C ab. Der Inhalt der Röhrchen beträgt dann 0,1 ml. Nach der *Verdünnungsmethode* gibt man je 10 ml Wasser in die Röhrchen. 3,0 ml der Lösung werden mit Wasser auf 4,0 ml aufgefüllt und mit 2,0 ml Neßler-Reagens versetzt. Nach der *direkten Methode* bei 1—10 μg N gibt man in jedes Röhrchen 1,4 ml Wasser und schnell 5,0 ml Neßler-Reagens. Die größte Färbung wird bei der Verdünnungsmethode nach 10 min, bei der direkten Methode nach 30 min erreicht. Bis 15 μg N colorimetriert man bei 420 mμ und bei höheren Gehalten bei 500 mμ. Die Färbung ist 1,5—2,5 Std haltbar. Eine Vorschrift zur Herstellung von Neßler-Reagens ist angegeben. Als Standardlösungen dienen 1. eine Ammoniumsulfatlösung durch Auflösung von 1,179 g gut getrocknetem Ammoniumsulfat in 250 ml einer 0,2 n Schwefelsäure, so daß 1000 μg N im Milliliter enthalten sind; 2. 65,2 mg getrocknetes und aus Alkohol-Wasser umkristallisiertes L-Lysin werden in 100 ml Wasser gelöst (1 ml = 100 μg). An Beispielen wird die Genauigkeit der Methode demonstriert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1692—1694 (1958). John Hopkins Univ. Baltimore, Md. (USA). B. ROSSMANN

2. Qualitative und quantitative Analyse

Mikrotitration organischer Verbindungen. In Fortsetzung früherer Arbeiten[1] über die Mikrotitration organischer Verbindungen berichtet W. SIMON[2] über eine *Standardmethodik zur Mikrobestimmung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im System 80 Gew.-% Methylcellosolve/20 Gew.-% Wasser.* Prinzip der Meßmethodik, Standardisierung der Versuchsbedingungen unter gleichzeitiger Diskussion möglicher Fehlerquellen, Reproduzierbarkeit der Messungen auf Grund mehrjähriger statistischer Analysen und der Versuch einer Interpretation der scheinbaren Dissoziationskonstanten werden in der Originalarbeit eingehend erörtert.

[1] SIMON, W., A. MÖRIKOFER u. E. HEILBRONNER: Helv. chim. Acta **40**, 1918 (1957). — SIMON, W., E. KOVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN u. E. HEILBRONNER: Helv. chim. Acta **37**, 1872 (1954). — SIMON, W., u. E. HEILBRONNER: Chimia **10**, 256 (1956). — SIMON, W., u. E. HEILBRONNER: Helv. chim. Acta **40**, 210 (1957); vgl. diese Z. **160**, 51 (1958) und dort angegebene Literatur. — [2] Helv. chim. Acta **41**, 1835—1851 (1958). Eidgen. T. H. Zürich (Schweiz). H. GARSCHAGEN

Die Analyse von Silicium-, Germanium- und Zinn-Organoverbindungen kann man grundsätzlich auf verschiedene Weise in Angriff nehmen: Durch nasse Veraschung mit rauchender Salpetersäure-Schwefelsäure, durch Aufschlüsse, z. B. eine Natriumperoxydschmelze in der Parr-Bombe oder durch trockene Verbrennung im Sauerstoffstrom, an die sich jeweils die Bestimmung der Metalle anschließt. Nach kurzer Diskussion der einzelnen Vor- und Nachteile empfehlen M. P. Brown und G. W. A. Fowles[1] für die Bestimmung von Si, Ge und Sn in ihren flüchtigen Organoverbindungen eine *Methode der trockenen Verbrennung*, ähnlich der von Rochow[2]. Man leitet dabei Sauerstoff durch eine gewogene Probe und verdampft so langsam die Substanz. Die Dämpfe werden in ein Quarzverbrennungsrohr geleitet, das zu $^2/_3$ mit Asbest gefüllt und nach dem Glühen bei 800° C bis zur Gewichtskonstanz gewogen ist. Hierin wird die Substanz innerhalb 90—100 min verbrannt und das Rohr nach erneutem Glühen wieder gewogen. Die Gewichtszunahme gibt SiO_2, GeO_2 oder SnO_2 an. Die relativ einfache Apparatur ist eingehend beschrieben (2 Skizzen). Bei sehr leicht flüchtigem Material — z. B. *Tetramethylgerman*, KP 42—44° C — ist es angebracht, das Proberöhrchen, in dem die Substanz verdampft wird, in ein Kältebad zu tauchen. Andererseits ist bei *Hexamethyldigerman*, KP 135—136° C, Erwärmen mit einem Infrarotstrahler vorteilhaft. Substanzen wie *Dimethyldichlorsilan*, KP 69—70° C, geben wegen der unvermeidlichen Hydrolyse durch die Bildung schwerer flüchtiger Produkte zu tiefe Analysenergebnisse. In solchen Fällen wird die Substanz in eine gewogene Glaskapsel nach Art der Oleumkugel gebracht, gewogen und direkt in das Verbrennungsrohr vor die Asbestschicht gegeben. Mit einem elektrischen Ringofen wird langsam bis zum Siedepunkt erwärmt (in 90 min) und die Substanz dabei ausgetrieben. Dann wird zur Oxydation der letzten nichtflüchtigen Reste auf dunkle Rotglut erhitzt und anschließend wie zuvor verfahren. Analysiert werden neben den schon genannten Substanzen ferner *Hexamethyldisilan* (112°C), *Hexamethyldisiloxan* (99—100°C), *Trimethyläthoxysilan* (75—76° C), *Dimethyldiäthoxysilan* (112—114° C), *Methyltriäthoxysilan* (142—143° C), *Trimethylchlorsilan* (57° C), *Methyltrichlorsilan* (64—66° C), *Cyclohexyltrichlorsilan* (etwa 206° C), *Hexamethyldistannan* (182° C) und *Tetramethylzinn* (77,5° C). Die Ergebnisse weisen einen mittleren Fehler von $\pm$ 0,3% auf. Der Zeitbedarf ist 3—4 Std. Dimethyldichlorsilan und Dimethyldiäthoxysilan geben nach der direkten Methode zu tiefe Werte (Hydrolyse), nach der „Kapsel"-Methode jedoch einwandfreie Resultate. Die Oxyde sind allerdings manchmal infolge geringfügiger Carbidbildung grau gefärbt. Möglicherweise ist die Verbrennungsmethode für sauerstoff- und stickstoffhaltige Germanium- und Zinn-Organoverbindungen gleichermaßen geeignet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1689—1691 (1958). Univ. Southampton (England). — [2] Rochow, E. G.: Introduction to the Chemistry of the Silicones. Wiley, New York 1946; E. G. Rochow u. W. F. Gilliam: J. Amer. chem. Soc. **63**, 798 (1941).

E. Bankmann

Alkylaluminium-Verbindungen (AlR_3) mit ihren Nebenprodukten wie Monoalkoholaten (AlR_2OR), Mono- und Dihalogeniden (AlR_2X bzw. $AlRX_2$), Monohydriden (AlR_2H) sowie Ätheraten, lassen sich nach Untersuchungen von M. Farina, M. Donati und M. Ragazzini[1] relativ einfach potentiometrisch bestimmen. Die Methode beruht auf der von E. Bonitz[2] beobachteten Fähigkeit von Äthern und tertiären Aminen, insbesondere Isochinolin, mit den genannten Aluminiumverbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen rasch und quantitativ stabile und isolierbare Komplexe zu liefern, die unterschiedlich gefärbt sind. So gibt Isochinolin mit AlR_3 im molaren 1 : 1-Verhältnis eine gelbe, mit AlR_2H im Verhältnis 2 : 1 eine rote Komplexverbindung. Eine optisch verfolgbare Titration ist daher möglich. Da solche Komplexe in Kohlenwasserstoffen gelöst Leitfähigkeit zeigen, ist die

Reaktion auch elektrometrisch verfolgbar, wenn man als Anzeigeelektrode einen Aluminiumstab verwendet, der in die zu prüfende Lösung taucht und als Bezugselektrode ebenfalls einen Aluminiumstab benutzt, der sich in einer $Al(C_2H_5)_3$-Lösung befindet, die mit der zu titrierenden Lösung durch eine poröse Scheibe (Porengröße 5—15 μ) in Kontakt steht (vgl. Abb. 1). Die Ergebnisse bei AlR_3 sind auf + 0,2 bis 0,4% reproduzierbar. Von wesentlichem Einfluß ist der Wassergehalt der Lösungsmittel (Benzol, n-Heptan und Isochinolin). Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Verminderung des AlR_3-Titers vom Wassergehalt (beide in Millimolen). Diese Tatsache muß man bei Berechnung der Reinheit des AlR_3 durch einmalige Bestimmung des Feuchtigkeitsgrades der Lösungsmittel berücksichtigen. Von den neben dem AlR_3 vorkommenden Verbindungen reagieren die Monoalkoholate nicht mit Isochinolin. Ihre Menge ergibt sich aus der Differenz von 100%. Die Verbindungen AlR_2X und $AlRX_2$ reagieren ähnlich wie das AlR_3, doch tritt keine Verfärbung ein. Die Titration ergibt die Summe der beiden Verbindungen. Wenn $AlR_3/AlRCl_2 \leqslant 1$, fehlt auch die typische Gelbfärbung von AlR_3. Gemische von AlR_3 und Ätheraten sind nebeneinander titrierbar. Der erste Potentialsprung entspricht der AlR_3-Menge, der zweite der AlR_3-Ätheratmenge. AlR_2H ist neben AlR_3, wenn auch nur in gewisser Annäherung, bestimmbar. AlR_2H bildet mit Isochinolin zwei Komplexverbindungen, die bei extrem langsamer Titration durch zwei Potentialsprünge gekennzeichnet sind. Die potentiometrische Kurve einer AlR_3 + AlR_2H-Lösung zeigt drei Potentialsprünge, zwei kleinere und einen mittleren großen. Die erste Stufe gehört zum AlR_3, die zweite, die mit dem Umschlag nach Gelborange übereinstimmt, entspricht der Summe (im speziellen Falle) von $Al(C_2H_5)_3$ + $Al(C_2H_5)_2H$, die dritte Stufe der Summe $Al(C_2H_5)_3$ + 2 $Al(C_2H_5)_2H$. Doch ist dieses Verhalten nicht allgemein[3]. — Zur *Ausführung* wird in die Titrationszelle (vgl. Abb. 1) Stickstoff langsam eingeleitet. Die Bezugselektrode enthält 1—2 ml einer 10%igen Lösung von $Al(C_2H_5)_3$ in Benzol. Man bewahrt sie ständig in einer verdünnten $Al(C_2H_5)_3$-Lösung unter Stickstoff auf. Beim Titrieren nähert man beide Elektroden auf 5—15 mm und rührt die Flüssigkeit magnetisch. Von den zu titrierenden Verbindungen benutzt man 5—10 mMol in 20—40 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Die

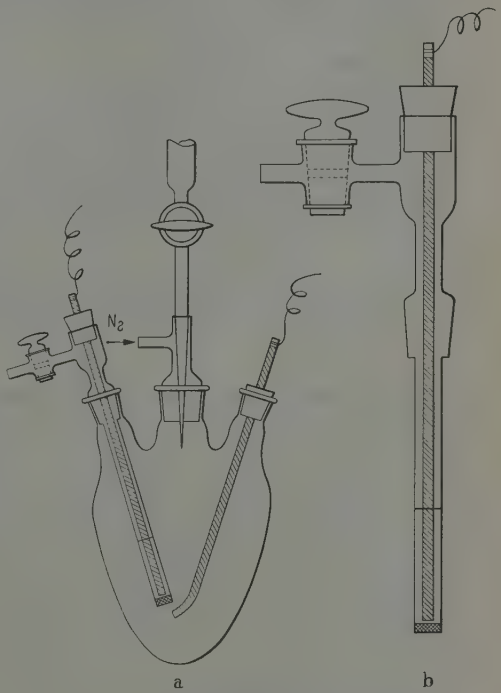

Abb. 1 a u. b. Titrationszelle nach FARINÀ u. Mitarb.
a Zelle; b Bezugselektrode

Isochinolin- (oder Dibutyläther-)Lösungen in Benzol können 0,2 und 0,5 m sein. Sauerstoff und Feuchtigkeit sind während des Titrierens auszuschließen. Die Ablesungen am Meßinstrument (Metrohm E 148) erfolgen erst 0,5—2 min nach der Meßflüssigkeitszugabe; liegen Ätherate oder Monohydride vor, so wartet man jeweils 10 und mehr Minuten.

[1] Ann. Chimica **48**, 501—509 (1958). Polytechn. Mailand (Italien). — [2] Chem. Ber. **88**, 742 (1955). — [3] Vgl. A. V. Grosse u. J. M. Mavity: J. org. Chemistry **5**, 106 (1940). H. Freytag

Die Bestimmung von Methanol im Gemisch aus Äthanol und Wasser in Anwesenheit anderer flüchtiger Stoffe kann nach G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff[1] mittels der früher[2] beschriebenen Verfahren (Kaliumpermanganatoxydation zu Formaldehyd und Bestimmung mit Schiffschem Reagens oder Chromotropsäure) erfolgen, wenn man durch Zugabe von reinstem Äthanol den Verhältnisanteil der übrigen Stoffe vermindert. Die Herstellung eines zu diesem Zweck erforderlichen, absolut methanolfreien Äthylalkohols sowie die je nach Begleitstoffgehalt variierenden Verdünnungsverhältnisse werden im Original beschrieben.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **11**, 49—52 (1958). Chem. Inst. Akad. Wiss. (Bulgarien). — [2] Rankoff, G., A. Popoff u. A. Jovtscheff: C. R. Acad. bulgare Sci. **8**, No. 2, 53 (1955); **11**, No. 1 (1958); vgl. auch diese Z. **166**, 289 (1959).
H. Garschagen

Eine neue titrimetrische Methode zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, die binnen 10 min ausführbar ist, hat J. Romováček[1] ausgearbeitet. Sie beruht auf der Überführung von CS_2 in die *Dialkyldithiocarbaminsäure* (eine zur Ermittlung primärer und sekundärer aliphatischer Amine und von Carbonsäuren in Gemischen mit ihren Anhydriden bereits benutzte Methode[2]). Die Reaktion verläuft nur in alkalischer Lösung quantitativ. Man fügt also eine bekannte Menge Lauge zu und titriert deren Überschuß mit Salzsäure visuell oder auch potentiometrisch zurück. — *Ausführung.* In einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliff gibt man 75 ml Lösungsmittel (400 ml Pyridin + 200 ml Wasser + 400 ml Isopropanol), 25 ml 0,5 m Morpholin- oder Diäthanolaminlösung in Pyridin, pipettiert die 0,5 bis 17 Milliäquivalenten CS_2 entsprechende Menge Probelösung (in Benzol) hinzu, versetzt mit 5 Tr. 1%iger Lösung von Thymolphthalein in Pyridin als Indicator, läßt langsam aus der Bürette 0,5 n Natronlauge zutropfen bis Blaufärbung auftritt und fügt noch als Überschuß 2—5 ml Lauge zu. Man titriert mit 0,5 n Salzsäure bis zum Verschwinden der Blaufärbung zurück. Die Lauge muß langsam und unter ständigem Umrühren zugesetzt werden, weil sonst infolge lokaler, hoher Laugenkonzentration es mit noch nicht reagiertem CS_2 zur Xanthogenatbildung kommen kann. Vom Gesamtlaugenverbrauch zieht man die von 75 ml Lösungsmittel und 25 ml 0,5 m Morpholinlösung bis zum gleichen Farbumschlag des Indicators benötigte Menge Lauge ab. Ist die ursprüngliche Probe sauer, so wird zur Durchführung der Blindbestimmung die gleiche Probemenge zum Gemisch von 75 ml Lösungsmittel und 25 ml Pyridin pipettiert und mit Lauge wie beschrieben titriert. In diesem Falle ist Zugabe eines Laugenüberschusses und Rücktitrieren wegen der Xanthogenatbildung nicht möglich. 1 ml 0,5 n Natronlauge $\cong$ 38 mg CS_2. Der mittlere relative Fehler der Einzelbestimmung beträgt $\pm$ 0,35%.

[1] Chem. Listy **52**, 1912—1915 (1958) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch. Prag (ČSR). — [2] Critchfield, F. E., u. J. B. Johnson: Analyt. Chemistry **28**, 430 (1956); vgl. diese Z. **154**, 293 (1957). H. Freytag

Zur Bestimmung von Chloralhydrat, Trichloressigsäure und Trichloräthanol verwenden P. J. Friedman und J. R. Cooper[1] die Fujiwara-Reaktion[2] — Erhitzen mit Alkali und Pyridin — in der Art, daß sie einige bisher unbeachtete Absorptionsmaxima zur Analyse heranziehen. Alle 3 Stoffe besitzen ein Maximum bei 370 mμ, wodurch eine Summenbestimmung erfolgen kann. Da Trichloräthanol eine zu sätzliche Bande bei 440 mμ aufweist, ist hierdurch eine direkte Bestimmung dieser Substanz ohne Störung durch die anderen möglich. Die Bestimmung von Trichloressigsäure erfolgt nach vorangehendem Erhitzen mit Natronlauge, wobei Chloralhydrat und Trichloräthanol zerstört werden, durch Photometrieren bei 370 mμ. Das Chloralhydrat kann dann rechnerisch ermittelt werden. — *Arbeitsweise. A. Summen- und Trichloräthanolbestimmung.* In einem Borsilicatröhrchen mischt man 5,0 ml reinstes Pyridin mit 1,0 ml Probelösung (mit 0,02—0,2 μMolen Chloralhydrat oder Trichloressigsäure und 0,1—0,8 μMolen Trichloräthanol), gibt 2,0 ml 10 m Kalilauge zu, stellt genau 4 min in ein kochendes Wasserbad, unmittelbar anschließend 3—5 min in ein Eisbad und pipettiert 3 ml der Pyridinschicht in ein Röhrchen, das 0,5 ml Wasser enthält. Diese Lösung wird in einem Beckman-Spektralphotometer bei 370 und 440 mμ gegen einen Blindwert von 3,0 ml Pyridin und 0,5 ml Wasser gemessen. Bei Serienanalysen läßt man bis zur Messung in Eis stehen. — *B. Trichloressigsäurebestimmung.* Ein weiterer aliquoter Teil der Probelösung von 1,0 ml wird mit 2,0 ml 10 m Kalilauge genau 2 min im siedenden Wasserbad erhitzt, 2—3 min in Eis abgekühlt und anschließend mit 5,0 ml Pyridin wie unter *A.* weiter behandelt. Photometriert wird nur bei 370 mμ. — *Standardlösungen* bekannten Gehaltes werden nach *A.* und *B.* untersucht. — Nach Vorschrift *A* geben 0,1 μMole Chloralhydrat oder Trichloressigsäure eine durchschnittliche Absorption von 0,52 $\pm$ 3%. Die Absorption der Trichloressigsäure nach *B* ist um 10—15% geringer. 0,1 μMole Trichloräthanol bewirken eine mittlere Absorption von 0,12 $\pm$ 5% und 0,17 $\pm$ 3% bei 440 bzw. 370 mμ. In einer Mischung der 3 Komponenten können Trichloressigsäure und Trichloräthanol mit einem Fehler von etwa $\pm$ 3% bestimmt werden, während die Chloralbestimmung mit einem Fehler von etwa $\pm$ 5% behaftet ist. Eine genauere Bestimmung des Chlorals ist möglich, wenn man bei der auch von anderen Autoren[2] benutzten Wellenlänge von 540 mμ photometriert, bei der nur Chloral und Trichloressigsäure ein Maximum aufweisen, nicht aber Trichloräthanol. Nach *A* erhält man so die Summe Chloral + Trichloressigsäure. — Bei der Übertragung der vorstehenden Methoden auf Gewebeuntersuchungen ist zu beachten, daß nichtdialysierte Proben eine um etwa 25% niedrige Absorption ergeben. Durch entsprechend angesetzte Standardproben können diese Verluste kompensiert werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1674—1676 (1958). Yale Univ. New Haven, Conn. (USA). — [2] Seto, T. A., u. M. O. Schultze: Analyt. Chemistry **28**, 1625 (1956); vgl. diese Z. **157**, 309 (1957). H. Garschagen

Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Aminooxysäuren geben Y. Knobler und M. Weiss[1] an. Die Methode beruht auf der Beobachtung von M. Kitagawa und A. Takani[2], daß Canalin, wie alle Verbindungen mit freier Aminooxygruppe, mit Pikrat in alkalischer Lösung eine orangerote Farbe gibt (Reaktion nach Jaffé). Nach Versuchen mit Hydroxylamin, Canalin und Aminooxyessigsäure ergibt sich folgendes Verfahren. — *Ausführung.* Zur Aufstellung einer Eichkurve stellt man Ansätze her aus 1 ml einer Lösung, die bekannte Mengen zu prüfender Substanz (0,5—8 μMol/ml Endkonzentration) enthält, 1 ml gesättigter Pikrinsäurelösung, 1 ml 1%iger Natronlauge sowie 2 ml Wasser. Man mischt und mißt nach 5 min die Extinktion bei 525 mμ gegen ein Gemisch aus 3 ml Wasser, 1 ml Pikrinsäurelösung und 1 ml Natronlauge. Dann mißt man nochmals nach der 7. und 9. min und ermittelt daraus den Eichkurvenverlauf. Bei der Bestimmung

unbekannter Mengen geht man sinngemäß vor, wobei die Endkonzentration der zu bestimmenden Substanz in der Küvette 0,5—7 μMol/ml betragen soll, und entnimmt den Wert aus der Eichkurve.

[1] Experientia (Basel) **14**, 332 (1958). Univ. Jerusalem (Israel). — [2] J. agric. chem. Soc. Japan **11**, 1077 (1935). E. Müller, Würzburg

Nachweis und Bestimmung 3-substituierter Hexosamine (Hn) lassen sich nach J. A. Cifonelli und A. Dorfman[1] spektrophotometrisch durchführen. — *Verfahren.* Man behandelt das zu untersuchende Hn oder Hn^- enthaltende Hydrolyseprodukte mit dem nach N. F. Boas[2] modifizierten Elson-Morgan-Reagens nach einer Vorbehandlung mit Austauscherharz, wobei durch das in diesem Reagens vorhandene Acetylaceton Farbstoffbildung eintritt, und nimmt die Absorptionskurve des Reaktionsproduktes zwischen den Wellenlängen 490 mμ und 560 mμ auf. Läßt sich bei 510 mμ eine maximale Lichtabsorption feststellen, so liegt ein 3-substituiertes Hn vor. Ein Diagramm im Original zeigt, daß diese Regel bei 3-Methylhexosamin und Hyalobiuronsäure zutrifft. Verff. weisen nach, daß in *Keratosulfat,* in *Chondroitinschwefelsäure* B und im *Mucin des Schweinemagens* 3-substituierte Hn-Komponenten vorhanden sind.

[1] J. biol. Chemistry **231**, 11—18 (1958). Univ. Chicago, Ill. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **204**, 553 (1953); vgl. diese Z. **156**, 240 (1957). K. Söllner

Zur quantitativen Bestimmung von Glucosamin und N-Acetylglucosamin benutzen K. Täufel, K. Romminger und I. Rudolph[1] die colorimetrische Saccharidbestimmung unter Abwandlung der Methode nach Luff-Schorl in der Ausführung von J. H. van de Kamer[2] Für die Modellversuche wurde D-Glucosamin und N-Acetylglucosamin aus Krebsschalen über Chitin als Zwischenprodukt hergestellt. Damit das Lambert-Beersche Gesetz gilt, dürfen die Lösungen nur 0,3—2,5 mg D-Glucosamin bzw. 0,6—4,5 mg N-Acetylglucosamin in je 5 ml Versuchslösung enthalten. — *Ausführung.* Zu 5 ml der von sonstigen reduzierenden Stoffen freien Lösung gibt man 1 ml Luff-Lösung, erhitzt 10 min im siedenden Wasserbad im 10 ml-Meßkölbchen. Nach raschem Abkühlen wird das Kupfer(I)-oxyd abzentrifugiert. Zu 3 ml der klaren Lösung fügt man 2 ml 5%iges wäßriges Ammoniak zu und mißt im Stufenphotometer in 1 cm-Küvetten und mit Filter S 61. Unter gleichen Bedingungen werden die Eichkurven ermittelt. Bei Anwesenheit anderer reduzierender Substanzen ist eine Reinigung mit absteigender Papierchromatographie erforderlich (Schl. & Sch. Nr. 2043b; n-Butanol/Äthanol/Wasser = 4:1:5; Sprühmittel Anilinhydrophthalat). An Hand des Leithromatogramms wird die Lage der Aminozucker ermittelt. Die entsprechenden Teile werden ausgeschnitten, zerschnitzelt und mit 7—10 ml Wasser im geschlossenen Kölbchen 30—40 min bei 40° C eluiert. Danach kann die Bestimmung wie oben durchgeführt werden. Es ist jedoch empfehlenswert hierfür eine besondere Eichkurve anzufertigen. Bei biologischem Material ist eine vorhergehende Hydrolyse notwendig. Während N-Acetylglucosamin in schwach basischer bis schwach saurer Lösung unverändert bleibt, erleidet D-Glucosamin, besonders im alkalischen Bereich, starke Veränderungen, die sich durch Verfärbung (Caramelisierung) und Neubildungen reduzierender Stoffe äußern.

[1] Nahrung **2**, 408—413 (1958). Inst. Lebensmittelchem. u. -technol., Humboldt-Univ., Berlin. — [2] Chem. Weekbl. **39**, 585 (1942); vgl. diese Z. **136**, 31 (1952). B. Rossmann

Zur Abtrennung von Glycerin aus seinen Gemischen mit niedriger- und höhermolekularen Polyalkoholen benutzt R. T. Clark[1] die Säulenchromatographie. Als Austauschmaterial dienen Dowex-Harze vom Typ 50 H^+. Eluiert wird

fraktioniert mit 60° C warmem Wasser. Die Methode scheint bisher allerdings mehr präparative als analytische Bedeutung zu besitzen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1676—1678 (1958). Dep. Agric., Madison, Wis. (USA).
F. Neumann

Zur Analyse von Monoglyceriden und freiem Glycerin empfehlen E. Becker und L. Krull[1] eine von M. Kruty und Mitarb.[2] angegebene Methode. Sie hat gegenüber dem Verfahren von W. D. Pohle und V. C. Mehlenbacher[3], das auch der in den Ergänzungen und Erweiterungen der DGF-Einheitsmethoden I vorgeschlagenen Methode zugrunde liegt, mehrere Vorteile: Größere Variationsmöglichkeit der Einwaage, größere Genauigkeit in der Titration und bequemere Bestimmung des Glycerins ohne vorherige Isolierung. — *Arbeitsweise.* Doppelte Muster werden je nach Glyceringehalt in Mengen von 0,5—1,5 g in 100 ml-Meßkolben eingewogen. Man gibt etwa 40 ml einer 5%igen Lösung von Dimethylformamid in Chloroform zu, löst völlig und füllt mit der gleichen Lösung auf 100 ml auf. Für die *Bestimmung von Monoglycerid + Glycerin* pipettiert man 25 ml dieser Ausgangslösung in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben und bereitet zwei Blindproben mit 25 ml der 5%igen Dimethylformamidlösung vor. In jeden der drei Kolben pipettiert man 25 ml Perjodsäure-Methanolreagens (5 ml einer Lösung von 12,0 g Perjodsäure in 100 ml Wasser werden mit Methanol auf 100 ml verdünnt; in braunen Glasflaschen nicht länger als 4—5 Tage aufbewahren). Man erwärmt das die Probe enthaltende Gemisch auf einer Heizplatte bis zum Sieden (50—55° C; Siedesteine!), die Blindproben bleiben bei Raumtemperatur stehen. Man läßt 30 min abkühlen, versetzt dann jeden Kolben mit 200 ml dest. Wasser und schwenkt mehrere Male um. Die Blindversuche werden sofort titriert, der Kolben mit der Probe bleibt noch 5 min stehen. Unter Umrühren (Magnetrührer) fügt man 40 ml Natriumhydrogencarbonat-Kaliumjodidreagens (75 g KJ und 50 g $NaHCO_3$ in dest. Wasser zu 1 l lösen; in brauner Flasche aufbewahren) zu, läßt 1 min stehen, rührt wieder und titriert mit 0,05 n Natriumarsenitlösung (mit CO_2 gesättigt; höchstens schwache Färbung mit Phenolphthalein) unter Verwendung von 2—3 ml 1%iger Stärkelösung als Indicator bis zur Farblosigkeit. — Für die *Glycerinbestimmung* gibt man zu 25 ml der Ausgangslösung und zu zwei Blindversuchen je 100 ml dest. Wasser und schwenkt 4—5mal um, um das Glycerin zu extrahieren. Dann pipettiert man in jeden Kolben 25 ml 0,6%ige wäßrige Perjodsäurelösung. Man läßt 30 min stehen und schwenkt dabei 4—5 mal um. Zur Bestimmung der überschüssigen Perjodsäure verfährt man wie oben (Zugabe von $NaHCO_3$-KJ-Reagens und Titration mit Natriumarsenitlösung). — Nach den Erfahrungen der Verff. liegen die untersuchten Monoglyceride ausschließlich in der α-Form vor, so daß eine Isomerisierung nur bei frisch hergestellten oder frisch destillierten Proben notwendig erscheint.

[1] Fette u. Seifen **60**, 449—452 (1958). Margarine-Union AG., Hamburg-Bahrenfeld. — [2] J. Amer. Oil. Chemists' Soc. **31**, 466 (1954). — [3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **27**, 54 (1950).
H. Acker

Zur direkten Titration kleiner Mengen Hydrochinon mit Mangan(III)-pyrophosphat empfehlen M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata[1] eine Methode, bei der der Äquivalenzpunkt potentiometrisch bestimmt wird. Der Potentialsprung, der den Titrationsendpunkt anzeigt, nimmt mit steigender Säurekonzentration zu, was in salzsaurer Lösung stärker ausgeprägt ist als in schwefelsaurer Lösung. Bei allzu starker Zunahme der Säurekonzentration (auf > 7 n Schwefelsäure oder > 5 n Salzsäure) ist keine einwandfreie Endpunktsbestimmung mehr möglich, was auf die Reaktion des oxydierten Chinons zurückzuführen ist. Zur visuellen Indikation eignet sich Diphenylamin als Indicator (eine Indicatorkorrektur ist

erforderlich). Die potentiometrische Titration kann auch auf indirektem Wege durchgeführt werden. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt der Fehler der Methode einige Zehntel Prozente.

[1] Jap. Analyst 7, 647—650 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyoto Univ. (Japan). K. Machner

Analytische Untersuchung von β-Naphthoxyessigsäure. J. Minczewski[1,2,3] berichtet im Anschluß an seine 1. Mitteilung[4] über *Methoden zur quantitativen Bestimmung der β-Naphthoxyessigsäure. Ein Verfahren zur fluorimetrischen Bestimmung*[1] kann auf die früher[4] beschriebene Reaktion mit dem Reagens nach Rosenthaler-Türk (1%ige Lösung von Na_3AsO_4 in konz. Schwefelsäure) gegründet werden. Maximale Fluorescenzintensität wird erreicht, wenn man bei $p_H > 10$ arbeitet und das Reaktionsgemisch 10 min auf 105—110°C erhitzt. Setzt man die Fluorescenzintensität der Lösung von 10 μg Natriumsalz der β-Naphthoxyessigsäure je Milliliter gleich 100%, so besteht im Bereich 1—10 μg/ml ungefähr lineare Abhängigkeit der Intensität von der Konzentration. — *Ausführung.* Man verdampft eine 1—10 μg Natriumsalz der β-Naphthoxyessigsäure entsprechende Menge der Probe in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade zur Trockne, gibt 10 Tr. Reagens nach Rosenthaler-Türk zu und erwärmt etwa 10 min im Trockenschrank auf 105—110°C. Nach Abkühlung verdünnt man mit 20 ml Wasser, überführt in einen 50 ml-Maßkolben, fügt 5 ml wäßriges Ammoniak (1:2) hinzu (p_H-Wert der Lösung > 10), füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt am photoelektrischem Fluorimeter „Hilger-Spekker" die Intensität der Fluorescenz. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die man mit einer Standardlösung des Natriumsalzes der β-Naphthoxyessigsäure gewinnt. — Die Messung der Fluorescenzintensität kann auch durch visuellen Vergleich mit einer Skala von Standardlösungen (1—10 μg/ml) im UV-Licht einer Quarzlampe erfolgen. — Zu untersuchende Handelsproben werden zunächst 3 mal mit Wasser extrahiert. Abgemessene Teile der gewonnenen Lösungen werden wie angegeben weiterbehandelt. — Die relativen Fehler der Methode betragen bei der photoelektrischen Messung ±20% im Konzentrationsbereich von 1—4 μg/ml und ±10% im Bereich von 5—9 μg/ml; bei dem visuellen Vergleich sind die Resultate auf ±0,5 μg/ml genau. Die Methode kann zur Untersuchung der wäßrigen Lösungen des Na-Salzes der β-Naphthoxyessigsäure oder ihrer Handelsgemische (mit Talk oder Ton) angewandt werden. Zur Untersuchung von Bodenextrakten ist sie ungeeignet, weil in solche Extrakte auch fluorescenzstörende Stoffe aus dem Boden aufgenommen werden können.

Die Möglichkeit der UV-spektrophotometrischen Bestimmung[2] gründet sich darauf, daß das Natriumsalz der β-Naphthoxyessigsäure in wäßriger Lösung ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 225 mμ mit dem molaren Extinktionskoeffizienten 96800 besitzt. Die Eichkurve ist im Konzentrationsbereich von 1—7 μg/ml eine Gerade, im Konzentrationsbereich von 1—10 μg/ml ist sie nur so wenig gekrümmt, daß die analytische Bestimmung dadurch nicht beeinträchtigt wird. Man kann auf diese Art die β-Naphthoxyessigsäure in ihren wäßrigen Lösungen mit ±1,7%igem relativem Fehler, in den wäßrigen Extrakten aus ihren Handelsgemischen (mit Talk oder mit Ton) mit ±3,5%igem relativem Fehler bestimmen. Das Verfahren gestattet auch die Ermittlung des Gehaltes an β-Naphthoxyessigsäure in verschiedenen Bodensorten, was mit dem fluorimetrischen Verfahren nicht möglich ist. Die Möglichkeit der spektrophotometrischen Bestimmung hängt jedoch deutlich von der Natur der betreffenden Bodensorte ab. In schweren Böden liegt die untere Grenze der noch bestimmbaren Substanzkonzentration höher als in leichten Böden, weil im ersten Falle in die wäßrigen Extrakte gleichzeitig mit der gesuchten Substanz auch Stoffe übergehen, die eine eigene bedeutende UV-Absorption

aufweisen. Man kann z.B. in Extrakten aus leichten Sandböden das Na-Salz der β-Naphthoxyessigsäure schon von der Konzentration 1—2 μg/ml an, in Extrakten aus schwerem Boden (Schwemmboden, schwarzer Boden) erst von der Konzentration 3—5 μg/ml bestimmen. Zur Herstellung der wäßrigen Extrakte schüttelt man 10—20 g der Bodenprobe dreimal mit wenig Wasser, schleudert die Extrakte ab, erwärmt die erhaltene Flüssigkeit mit Aktivkohle (wenn Stoffe mit eigener UV-Absorption vorhanden sind), und verdünnt die klare Lösung im Maßkolben mit Wasser auf 50 oder 100 ml Endvolumen. Der Absorptionshintergrund wird nach der Arbeitsweise von N. L. FERGUSSON[5] eliminiert.

In seiner 4. Mitteilung behandelt J. MINCZEWSKI[3] die *Methoden zur analytischen Untersuchung von technischen Handelsprodukten* der β-Naphthoxyessigsäure und ihres Na-Salzes. Die technische Säure kann durch β-Naphthol und Wasser, das technische Na-Salz durch Soda, Wasser und seltener auch β-Naphthol verunreinigt sein. — *Technische β-Naphthoxyessigsäure.* Man bestimmt den Säuregehalt nach Auflösen der Probe in 50%igem Äthanol durch potentiometrische Titration mit NaOH-Maßlösung (auch in 50%igem Äthanol); den Titer der Maßlösung von NaOH stellt man gegen reine Benzoesäure oder auch gegen reine β-Naphthoxyessigsäure ein. Der β-Naphtholgehalt, der unter den angegebenen Titrationsbedingungen nicht bestimmbar ist, wird nach Auflösen einer zweiten Probe in Sodalösung und nach Extraktion der entstandenen alkalischen Lösung mit Äthyläther im Ätherextrakt durch Abdampfen des Extraktionsmittels und Wägen des Rückstandes ermittelt. Wasser bestimmt man aus der Gewichtsdifferenz vor und nach der Trocknung der Probe bei 100—105° C. — *Technisches Na-Salz der β-Naphthoxyessigsäure.* Den Gehalt an dem Natriumsalz der β-Naphthoxyessigsäure bestimmt man durch Behandeln der Lösung der Probe in 50%igem Äthanol mit einem wirksamen Kationenaustauscher (z.B. mit Wofatit F in der H^+-Form) und durch die nachfolgende Titration der entstandenen Säure im Eluat. Das in der Probe gleichzeitig anwesende Natriumcarbonat unterliegt auf dem Austauscher einer Zerlegung unter CO_2-Entwicklung; deswegen muß das Eluat vor der Titration durch Auskochen vollständig CO_2-frei gemacht werden. Das Auswaschen und die Regenerierung des Austauschers sollen unbedingt auch mit 50%igem Äthanol ausgeführt werden, weil es sonst zur Verstopfung der Säule infolge Quellung des Harzes kommt. Die Bestimmung von Na_2CO_3 erfolgt indirekt, indem man die Probe in Eisessig löst und mit einer Maßlösung von Perchlorsäure in Eisessig potentiometrisch titriert. Das Titrationsergebnis entspricht dem Gesamtgehalt der Probe an Na_2CO_3 + Na-Salz der Naphthoxyessigsäure. Da der letzte Gehalt bekannt ist, kann der Na_2CO_3-Gehalt berechnet werden. Wasser bestimmt man wie oben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 62—68 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allg. Chem., Warschau (Polen). — [2] MINCZEWSKI, J.: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 69—76 (1957) [Polnisch]. — [3] MINCZEWSKI, J.: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 105—107 (1957). — [4] MINCZEWSKI, J.: Chem. analit (Warszawa) **1**, 85 (1956); vgl. diese Z. **165**, 318 (1959). — [5] FERGUSSON, N. L.: Chem. Rev. **43**, 385 (1948).

M. HŘIVNÁČ

Eine papierchromatographische Methode zur Bestimmung von p-Toluylsäuremethylester (I) neben Terephthalsäuredimethylester (II), die für Betriebszwecke geeignet ist, gibt J. FRANC[1] an. Sie beruht auf der Überführung der Ester in die entsprechenden Hydroxamsäuren, nachdem das in Äthanol praktisch unlösliche II abgetrennt worden ist, und auf dem Vergleich der papierchromatographisch erhaltenen Flecken der Hydroxamsäure [als gefärbtes Fe^{III}-Salz] mit einem nach I-Konzentrationen abgestuften Papierchromatogramm. — *Ausführung.* 5,0 g technisches II erwärmt man im 250 ml-Kolben mit 96 vol-%igem Äthanol bis zur

völligen Lösung. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen II-Kristalle saugt man ab und wäscht dreimal mit je 10 ml Äthanol nach. Das Filtrat engt man im Kolben auf 20 ml ein. Die erneut ausgefallenen Kristalle werden wieder abfiltriert und dreimal mit je 5 ml Äthanol gewaschen. Man engt das Filtrat auf 10 ml ein, filtriert den Kristallniederschlag ab und versetzt das Filtrat mit 40 ml Hydroxylamin. Man kocht 10 min, filtriert nach dem Abkühlen in einen 25 ml-Meßkolben und ergänzt zur Marke. Von dieser Lösung pipettiert man genau 0,025 ml (Tüpfeldurchmesser nicht größer als 0,8 cm) auf Whatmanpapier Nr. 4 und chromatographiert mit dem System Butanol-Äthanol-Wasser (2:2:1) absteigend 45 min lang. Die Laufstrecke beträgt 7 cm. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur besprüht man zum Sichtbarmachen der p-Toluylhydroxamsäure ($R_f = 0{,}78$) mit einer Lösung von 20 g $FeCl_3$ in 1000 ml Äthanol-Butanolgemisch 1:4. — Die papierchromatographische Skala erhält man in vorbeschriebener Weise, ausgehend von einer Lösung von 0,25 g I in 100 ml Äthanol. Die Grenze der Wahrnehmbarkeit liegt bei 0,05%. Die Hydroxylaminlösung bereitet man durch Vermischen von 1 Vol-T. einer 5%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung in Äthanol mit 2 Vol-T. 5%ig äthanolischer Kaliumhydroxydlösung und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kaliumchlorids.

[1] Chem. Listy **52**, 2004—2005 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synth. Pardubice-Rybitví (ČSR). H. Freytag

Colorimetrische Endpunktsbestimmung bei der Gerbstofftitration nach Löwenthal. Die häufig angewendete Methode von Löwenthal beruht auf der Titration mit Permanganat in Gegenwart von Indigocarmin als Indicator, wobei das Titrationsende an dem „Farbumschlag nach Goldgelb" erkannt werden soll. Dabei ergeben sich aber häufig beträchtliche Fehler. Diese lassen sich nun nach V. Zitko[1] verkleinern, wenn man die visuelle Beobachtung des Endpunktes einem Vorschlag von C. J. B. Smit, M. A. Joslyn und A. Lukton[2] entsprechend durch die photometrische Messung der Extinktionsänderung der Lösung im Laufe der Titration ersetzt. Die Extinktion sinkt linear mit den Permanganatzusätzen bis zum Titrationsendpunkt und bleibt nach seiner Überschreitung konstant. Man erhält also graphisch eine geneigte und eine waagrecht verlaufende Gerade, deren Schnittpunkt dem Titrationsendpunkt entspricht. Gegenüber der visuellen Titration ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dreimal größer. Im Konzentrationsbereich von 0—7 mg Tannin/100 ml ist der Permanganatverbrauch von der Tanninmenge linear abhängig. Es gilt die Beziehung: $V = 0{,}242\ T + 0{,}416$ (V = Verbrauch an 0,1 n Permanganatlösung in ml, T = mg Tannin). Kleine Änderungen der Säurekonzentration sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Titrationsergebnisse. Bei größerer Erhöhung der Acidität sinkt der Permanganatverbrauch. Die Geschwindigkeit des Permanganatzusatzes muß gleichgehalten werden. — *Zur Ausführung* der Versuche versetzte der Verf. 1—15 ml 0,1%ige Tanninlösung 0,7 ml einer 1%igen Lösung von Indigocarmin und 2 ml Schwefelsäure (8,62 g in 100 ml) und verdünnte in der 100 ml-Küvette des Colorimeters von Lange mit dest. Wasser zur Marke. Er titrierte aus einer 3 ml-Mikrobürette mit capillarem Ausfluß. Die Extinktionsmessung erfolgte unter Verwendung des Interferenzfilters I F 465 mit dem Galvanometer „Interflex" (Empfindlichkeit 1/1).

[1] Chem. Zvesti **12**, 533—542 (1958) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Bratislava (ČSR). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1159 (1955); vgl. diese Z. **150**, 393 (1956). H. Freytag

Hydroxyanthrachinone. A. C. Core und E. R. Kirch[1] benutzen die *Papierelektrophorese mit „hängenden Streifen"* nach F. G. Williams, jr., E. G. Pickels und E. L. Durrum[2] um 14 *Hydroxyanthrachinone* zu trennen. Vom Startpunkt beginnend finden sich der Reihe nach (in Millimetern) *Chinizarin* (0), *Alizarin* (2),

Purpurin (3), *Chrysazin* (4), *Anthrarufin* (5), *Iso-Emodin* (6), *Chinalizarin* (8), *Chrysophansäure* (9), *Anthragallol* (11), *Rhein* (13), *Aloe-Emodin* (14), *Anthrapurpurin* (15), *Emodin* (18) und *Anthraflavinsäure* (52). Die Drogen werden für die Elektrophorese wie folgt vorbereitet: 1 g fein gepulverte Droge wird mit 150 ml Chloroform im Soxhlet extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos geworden ist. Dieser Extrakt, der u.a. die freien Anthrachinonderivate enthält wird verworfen. Der getrocknete Rückstand wird anschließend mit einer Mischung aus 100 ml 95%igem Äthanol und 50 ml Wasser extrahiert. Dieser Glucosidextrakt wird mit 10 ml Salzsäure und 2 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd auf dem Dampfbad 15 min hydrolysiert. Nach Einengen auf 3—5 ml wird mit 150 ml Chloroform 30 min am Rückflußkühler erhitzt. Nach Trennung von der Chloroformschicht wird die wäßrige Schicht 5mal mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Chloroformauszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und mit Chloroform zu 1000 ml ergänzt. Diese Lösung wird mit kleinen Anteilen 0,1 m Kalilauge so lange ausgeschüttelt, bis die wäßrige Schicht farblos bleibt. Dann kann die Elektrophorese mit verschiedenen Pufferlösungen und verschiedenen p_H-Werten und Ionenstärken durchgeführt werden.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 513—515 (1958). Univ. Chicago, Ill. (USA). — [2] Science (Lancaster, Pa.) **121**, 829 (1955). B. Rossmann

Titration von Triphenylmethanfarbstoffen. M. Matrka und Z. Ságner[1] beschreiben die direkte reduktometrische Bestimmung von Triphenylmethanfarbstoffen mit Vanadium(II)-sulfatlösung, die schon M. V. Gapčenko[2] zur Bestimmung von Azofarbstoffen empfohlen hat (vgl. auch[4]). Bei der Titration der basischen Farbstoffe wird das bisher zum Auflösen der entstehenden Leukobase benutzte Äthanol durch Natrium-m-xylolsulfonatlösung[3] ersetzt. — *Arbeitsvorschrift.* Man wägt 0,3—0,4 g vom zu analysierenden basischen, oder 0,6—1,0 g vom sauren Farbstoff ein, löst den sauren Farbstoff in 100 ml Wasser [den basischer Farbstoff löst man in 100 ml 15%iger Natrium-m-xylolsulfonatlösung auf und gibt noch 50 ml der passenden Pufferlösung (gesätt. Lösung von Seignettesalz, Trinatriumcitrat oder Natriumhydrogentartrat) zu], erwärmt die Lösung auf etwa 50°C und titriert direkt mit 0,1 n VSO_4-Lösung (12,0 g NH_4VO_3 löst man in 1 l 1 n Schwefelsäure auf; die entstandene Lösung wird dann mit Zinkamalgam oder mit Zink[4] reduziert) in Stickstoffatmosphäre unter visuellen Indikation; nur ausnahmsweise benutzt man die potentiometrische Indikation (glatte Pt-Elektrode · gesättigte Kalomelelektrode). — Bei der besprochenen Bestimmungsweise entspricht 1 ml 0,1 n VSO_4-Lösung $^1/_{20000}$ Mol Farbstoff. Die Titrationsresultate stimmen mit den nach der $TiCl_3$-Methode erhaltenen Zahlen sehr gut überein.

[1] Chem. Průmysl **8**, 22—24 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Zavodskaja Laborat. **16**, 1126 (1950). — [3] Haase, J.: Chem. Listy **47**, 222 (1953). — [4] Matrka, M., u. Z. Ságner: Chem. Listy **51**, 68 (1957); vgl. diese Z. **161**, 52 (1958). M. Hřivnáč

Die Infrarotspektren verschiedener Fulvene in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel werden von J. C. Wood, R. M. Elofson und D. M. Saunders[1] angegeben. Dimethylfulven kann an einer außergewöhnlich intensiven Absorption im Bereich der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung bei 1642 cm^{-1} erkannt werden. Verschmelzung von Benzolringen mit dem Fünfring sowie teilweise Substitution von Phenyl durch Methyl an dem exocyclischen Kohlenstoffatom bewirkt eine Verschiebung der Hauptpeaks zu niedrigeren Frequenzen und eine Absorptionsschwächung. Die Fulvene absorbieren stark bei etwa 1360 cm^{-1}, was versuchsweise auf Kernschwingungen des Fünfringes zurückgeführt wird. Einige

Wechselbeziehungen für die Kohlenstoff-Wasserstoff-„out of plane"-Schwingungen werden vorgeschlagen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1339—1342 (1958). Research Council Edmonton, Alberta (Canada). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Cyclohexanonoxim haben J. Procházka, K. Czerepko und J. Jansa[1] ein titanometrisches Verfahren entwickelt. Die zu untersuchende Substanz wird mittels verd. Schwefelsäure in der Hitze zu Cyclohexanon und Hydroxylaminsulfat hydrolysiert, dieses wird mit überschüssiger $TiCl_3$-Lösung zu Ammoniumsulfat reduziert. Der Überschuß von Ti^{III}-Ionen wird mit Eisen(III)-lösung in CO_2Atmosphäre gegen Ammoniumrhodanid als Indicator zurücktitriert. Die Analysenfehler übersteigen nicht $\pm 1{,}5\%$. — *Ausführung.* Man löst 5 g Probe in heißem Wasser und füllt mit weiterem Wasser im 500 ml-Meßkolben zur Marke auf. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 100 ml Wasser und 1 ml konz. Schwefelsäure, hält 45 min im Sieden, kühlt, fügt 10 ml 10%iger NH_4SCN-Lösung hinzu, und vertreibt die Luft aus der Apparatur durch gereinigtes CO_2. Man gibt dann eine überschüssige Menge (30—40 ml) 0,1 n $TiCl_3$-Lösung (etwa 100 g 20%iger Titantrichloridlösung in 1 n Salzsäure + 40 ml 20%iger Salzsäure mit Wasser zu 1 l verdünnt) zu und titriert in der CO_2-Atmosphäre den $TiCl_3$-Überschuß mit 0,1 n-Eisen(III)-ammoniumalaunlösung zurück. Gleichzeitig führt man bei identischen Bedingungen einen Blindversuch aus. 1 ml 1 n $TiCl_3$-Lösung entspricht 56,5 mg Cyclohexanonoxim.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 92—96 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. techn. Chem., Ústí n. L. (Außig a. d. Elbe) (ČSR). M. Hřivnáč

Imidazolfarbstoffe, aus 1,4,5,8-Naphthalintetra- und 1,8-Naphthalindicarbonsäure durch Kondensation mit o-Diaminen in essigsaurer Lösung gewonnen, wurden von J. Arient und J. Franc[1] auf vorhandene Stellungsisomere chromatographisch untersucht. Die Trennung wurde zuerst an einer Aluminiumoxydsäule von 20 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser mit Pyridin-Cyclohexangemischen 5:1 bzw. 2:1 vorgenommen. Auf Reinheit der einzelnen Fraktionen wurde papierchromatographisch (Whatman Nr. 4) mit dem Gemisch von Cyclohexanon-Pyridin (5:1) bei 21 ± 1°C geprüft. Der Nachweis der Tüpfel erfolgte durch ihre Fluorescenz im filtrierten UV-Licht. Die Fluorescenzspektren wurden gemessen. Die Untersuchung erstreckte sich auf eine Reihe von bisher noch nicht beschriebenen Farbstoffen, für die die Bildungsreaktionen und Konstitutionsformeln angegeben wurden.

[1] Chem. Listy **52**, 1946—1950 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. org. Synth., Pardubice-Rybitví (ČSR). H. Freytag

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Auf die vorteilhafte Anwendung von Mischindicatoren in der pharmazeutischen Analyse weisen M. Zahradníček, D. Sekerková und S. Benešová[1] am Beispiel der Titration von Natriumhydrogencarbonat mit Salzsäure hin. Sie verwenden zwei Gemische, nämlich *Dimethylgelb/Methylenblau* (0,05 g DG + 0,03 g MB in 80 ml Äthanol) und *Methylorange/Indigocarmin* (0,05 g MO + 0,125 g IC in 100 ml Wasser). Beide Indicatoren geben bei der Titration von $NaHCO_3$ mit Salzsäure praktisch dieselben Resultate. Wird mit 1 n Salzsäure titriert, so liegen die Zahlen gegenüber dem potentiometrisch gefundenen Wert um etwa 0,2% zu hoch, bei der Titration mit 0,1 n Salzsäure betragen die Unterschiede nur 0,0 bis

0,1%. Der Farbumschlag Grün—Violett bei dem zweiten Indicatorgemisch ist bei Tageslicht und bei künstlichem Licht scharf, das erste Gemisch ist nur bei Tageslicht brauchbar. Die Verff. empfehlen also das Gemisch Methylorange/Indigocarmin als Indicator und die Ausführung der Titration mit 0,1 n Salzsäure.

[1] Československ. Farmac. **7**, 438—440 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Pharmaz. Fakultät, Brünn. (ČSR). Z. Stejskal

Zur Bestimmung von Kaliumnitrat in der Reinsubstanz und in Augenwässern, die noch Silberdiacetylalbuminat (Intargol) enthalten, empfiehlt M. Šaršúnová[1] das Ionenaustauschverfahren. Zur Anwendung kommt der Kationenaustauscher Amberlite IR 120 (Körnung 0,05—0,5 mm) in der H-Form. Die Austauschsäule wird mit 50 ml 0,5 n Salpetersäure behandelt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Dann wird in der üblichen Art gearbeitet. Kalium und das Silberdiacetylalbuminat werden quantitativ zurückgehalten, die freigemachte Salpetersäure wird im Eluat titriert. 1 ml 0,01 n NaOH-Lösung entspricht 0,00101 g KNO_3. Zur Regenerierung des Austauschers läßt man 20 ml 0,5 m NH_4Cl-Lösung durch die Säule laufen, entfernt dann das entstandene AgCl mit 10 ml 10%igem Ammoniak und wäscht mit ausgekochtem Wasser bis zur neutralen Reaktion. Dann gibt man 50 ml 0,5 n Salpetersäure auf die Säule und verfährt weiter wie oben angegeben.

[1] Československ. Farmac. **7**, 440—442 (1958) [Slowakisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Kontrollab. d. Kreisapothekenverwaltung Bratislava (ČSR).
Z. Stejskal

Die photometrische Bestimmung von gebundenem und metallisch-kolloidalem Silber in Argirol, Protargol, Kollargol und Targesin ohne vorhergehende Mineralisation beschreiben D. G. Constantinescu und M. Bercovici[1]. — *Arbeitsweise. a) Bestimmung des gesamten Silbers.* In einen 10 ml-Meßkolben pipettiert man 1—2 ml der zu untersuchenden Lösung und fügt 1 ml 40%ige Formaldehydlösung und 0,4 ml 33%ige Natriumhydroxydlösung hinzu. Der Kolbenhals wird mit 0,5 ml Wasser nachgespült, und nach Zugabe jedes Reagenses wird geschüttelt. Dann gibt man 0,4 ml 30%ige Phosphorsäure, 1 ml Phosphor-Wolframreagens nach Folin (siehe unten) und 1 ml Kaliumjodidlösung (1:1, mit 2% NaOH) unter jeweiligem Schütteln zu, und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nun zentrifugiert man gegebenenfalls und mißt die Extinktion mit Filter S72 gegen einen Blindansatz. Die Silbermenge entnimmt man einer zuvor aufgestellten Eichkurve, die mit Silbernitrat p.a. aufgestellt wird. — *b) Die Bestimmung des in der Probe enthaltenen reduzierten Silbers.* In einen 10 ml-Meßkolben pipettiert man 1—7 ml der Lösung der zu untersuchenden Silberverbindung, spült den Kolbenhals mit 0,5 ml Wasser nach, fügt dann unter jeweiligem Schütteln 1 ml Phosphor-Wolframreagens (siehe unten) und 1 ml Kaliumjodidlösung hinzu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, zentrifugiert nötigenfalls bei 1500 U/min und mißt die Extinktion wie oben. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man zweckmäßigerweise eine 0,001 n $AgNO_3$ p.a.-Lösung. Nach den angegebenen Arbeitsbedingungen lassen sich 3—20 μg Silber/ml bestimmen. Die von Verff. angegebenen Fehlergrenzen schwanken zwischen $\pm 0{,}21$ und $\pm 2{,}8\%$. — Im *Kollargol* kommt Silber ausschließlich in metallischer kolloidaler Form vor, im *Protargol* sind nur 7—12% kolloidal, 88—93% liegen als Eiweißverbindungen vor. Im *Argirol* und *Targesin* sind 82—87% bzw. 86—87% metallisch-kolloidal. — *Phosphor-Wolframreagens nach Folin.* 10 g Natriumwolframat p.a., 10 ml Phosphorsäure (D 1,75) und 75 ml bidest. Wasser werden 3 Std am Rückfluß erhitzt und nach Erkalten mit bidest. Wasser auf 100 ml gebracht.

[1] Pharmazie **13**, 473—476 (1958). Bukarest (Rumänien). R. Fresenius

Die Bestimmung von Barbituraten (Bt) unter Verwendung des Kationenaustauschers Amberlite IR-120 H beschreibt E. B. L. M. VAN NISPEN TOT PANNERDEN[1]. — *Arbeitsweise.* Man füllt eine von W. KAMP[2] bzw. O. SAMUELSON[3] beschriebene Chromatographierröhre mit 20 ml einer Suspension des aktivierten Austauschers in 70%igem Äthanol (Ä), bringt auf die Spitze der Säule eine Lösung von 200—250 mg (genau gewogen) des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Bt in 10 ml Ä und eluiert 4mal mit je 10 ml Ä mit einer Geschwindigkeit von 1 Tr./sec. Dann versetzt man das Eluat mit 25 ml entmineralisiertem Wasser und titriert gegen Thymolphthalein als Indicator mit 0,1 n Natronlauge bis zur Blaufärbung. Liegen Gemische von *Allobarbital* (I) oder *Aprobarbital* (II) mit Barbital vor, so titriert man zunächst das Gesamtbarbiturat mit 0,1 n Natronlauge, dampft dann den Alkohol ab und ermittelt in der zurückbleibenden wäßrigen Lösung I bzw. II bromometrisch. Bei der Bestimmung der Bt in Natriumcarbonat enthaltenden Injektionslösungen versetzt man das Eluat mit einer gemessenen Menge Standardsäure, entfernt das Kohlendioxyd durch Erwärmen und verfährt dann wie beschrieben. Die bei der Durchführung dieses Verfahrens gewonnenen Analysenwerte stimmen gut mit den nach Ned. Ph. Ed. VI oder Brit. Pharm 1958 erhaltenen Resultaten überein.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 987—989 (1958). [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) St. Elisabeth Krankenhaus, Arnhem (Niederlande). — [2] Pharmac. Weekbl. **92**, 7 (1957); vgl. diese Z. **158**, 141 (1957). — [3] Ionexchangers in Analytical Chemistry B.D.H. Ionexchange Resins, 3rd edit. 1952. K. SÖLLNER

Das papierchromatographische Verhalten von ^{131}J-markiertem Jodpropylidenglycerin gegenüber 10 einphasigen und 2 zweiphasigen Laufmitteln auf Whatman-Papier Nr. 1 war Gegenstand einer Untersuchung von G. F. HOFFNAGLE, C. N. SIDERI und A. OSOL[1]. Die Verff. benutzten als einphasige Laufmittel die Oberphasen folgender Zweiphasensysteme: 1. n-Butanol — wäßrige 2 n Ameisensäure, 2. 20% p-Dioxan in n-Butanol — 2 n Ammoniak, 3. n-Butanol — 0,2 m Natriumphosphatpuffer p_H 7,2, 4. Isopropyläther — Wasser, 5. Toluol — Wasser, 6. Äthylacetat — Wasser (5:1), 7. Toluol — Isopropyläther — Wasser (10:5:1), ferner die Unterphase des Dreistoffsystems Tetrachlorkohlenstoff — p-Dioxan — Wasser (11:2:1) und schließlich mit n-Butanol gesättigtes Wasser und reines Wasser. Als zweiphasige Laufmittel benutzten sie eine stationäre Phase aus 2% Eisessig in Propylenglykol und eine mobile Phase aus Benzol — Cyclohexan (1:1), ferner als stationäre Phase eine 30%ige Lösung von Formamid in Aceton und als zugehörige mobile Phase die Mischung Isooctan — Benzol — Formamid (20:10:1). Die mit diesen Laufmitteln im aufsteigenden Verfahren gemessenen R_f-Werte möge man dem Original entnehmen. Sie liegen größtenteils zwischen 0,80 und 0,97. Bei der Mehrzahl der Laufmittel wurden zwei oder drei einander überlappende Flecken festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das verwendete Jodpropylidenglycerin ein Isomerengemisch war. Zur Ermittlung der Fleckenlagen und der relativen Mengenverteilung dienten Autoradiogramme und eine Geiger-Müller-Zähleinrichtung. Zum Vergleich der gezählten und der autoradiographisch gemessenen Aktivitäten wurde eine Reihe von Eichradiogrammen mit aktiven Natriumjodid hergestellt. Zum sicheren Nachweis mittels Autoradiographie genügen $2{,}5 \cdot 10^5$ Zerfälle.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 315—317 (1958). Coll. Pharmac. Sci., Philadelphia, Pa. (USA). H. HARTKAMP

Zur Bestimmung von Dinatrium-Calciumäthylendiamintetraacetat *(Dinatriumcalciumtetracemat)*, welches pharmakologische Bedeutung hat, titrieren C. HENNART und E. MERLIN[1] nach Zerstörung der organischen Substanz das Calcium mit Dinatrium-ÄDTA gegen Eriochromschwarz und bestimmen die Summe

von Calcium und Natrium durch eine alkalimetrische Titration der beim Glühen entstandenen Carbonate in wasserfreier Propionsäure. — *Ausführung. Calcium.* Man erhitzt etwa 0,15 g der Probe auf dunkle Rotglut, löst nach dem Erkalten mit 30 ml 1 n Salzsäure, kocht die Kohlensäure heraus und gibt bei 60°C 10 ml des Magnesiumreagenses (s.u.) und einige Tropfen einer 0,2%igen Lösung von Eriochromschwarz in Triäthanolamin hinzu. Dann titriert man bei 50°—60°C mit 0,02 m Dinatrium-ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Blau. — *Calcium + Natrium.* Man glüht 0,1 g der Probe, löst mit 25ml 0,1 n Perchlorsäure (10 ml Perchlorsäure [D 1,69] + 35 g Propionsäureanhydrid in 1 l wasserfreier Propionsäure; nach 24 Std gegen Natriumacetat eingestellt), gibt so viel einer 0,5%igen Lösung von Malachitgrün in Propionsäure hinzu, daß die Lösung gelborange wird und titriert nun unter kräftigem Rühren die überschüssige Perchlorsäure mit einer 0,1 n Lösung von Pyridin in Propionsäure (8 ml Pyridin/l Propionsäure; gegen Perchlorsäure in Propionsäure eingestellt) bis zum Umschlag nach Gelbgrün. — Das *Magnesiumreagens* erhält man durch Lösen und Verdünnen von 4 g Dinatrium-Magnesium-ÄDTA, 11 g NH_4Cl, 0,1 g NaCN und 70 ml konz. Ammoniak mit frisch ausgekochtem Wasser auf 200 ml.

[1] Chim. analytique **40**, 345—348 (1958). Études et Synthèse Organiques, Paris (Frankreich). G. Denk

Das papierchromatographische (p-chr) Verhalten einiger, das Zentralnervensystem beeinflussender Arzneistoffe, insbesondere von Pipradol [α-(Piperidyl-2)-benzhydrol, I] und Azacyclonol [α-(Piperidyl-4)-benzhydrol, II] studieren C. Dumont und J.-R. Boissier[1]. I und II zeigen nahezu das gleiche UV-Absorptionsspektrum und geben mit den meisten Alkaloidreagentien, wie Pikrinsäure, Bouchardt- und Dragendorff-Reagens, Phosphormolybdänsäure, Silicowolframsäure u.a. positive Reaktionen. Ihre p-chr Entwicklung führt man auf Whatman-Papier Nr. 1 durch, das entweder unbehandelt oder mit Pufferlösungen von p_H 3, 5, 6,5 oder 7,5 getränkt ist. Nach dem Auftragen von 10—40 μg der Komponenten entwickelt man aufsteigend mit den nach der Technik von M. Macheboeuf, R. Munier und R. Allouf[2] hergestellten Fließmittel n-Butanol/Essigsäure (100:5 + Wasser zur Sättigung) über eine Laufstrecke von 25—30 cm durch. Auch die Systeme Isopentanol/Essigsäure (100:5) mit Wasser gesättigt oder Isopentanol/Ammoniak/Wasser (100:2:10) eignen sich zu ihrer Entwicklung. Die Sichtbarmachung führt man durch Besprühen der P-chr mit Jodwismuttartrat-Reagens nach R. Munier[2] durch. Bei der p-chr Auftrennung mit dem erstgenannten Fließmittel auf unbehandeltem Papier ergeben sich die folgenden R_f-Werte: I 0,78, Pyridinyl-2-benzhydrol 0,92, Amphetamin 0,67, Methamphetamin 0,71, Coffein 0,67, Strychnin 0,64, Morphin 0,29, II 0,71, Pyridyl-4-benzhydrol 0,89, Chlorpromazin(2) 0,76, Hydroxyzin 0,75, Benactyzin 0,76. Das Original enthält außerdem eine Tabelle mit den R_f-Werten der gleichen Substanzen auf gepufferten Papieren.

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 256—260 (1958). Hôp. Raymond-Poincaré, Garches (Frankreich). — [2] Loisseleur, J.: Techniques de Laboratoire, Masson et Cie, édit., Paris (1954). K. Söllner

Eine Methode zur Bestimmung von Nemural (4-hydroxy-3-acetylaminophenylarsinsaurer N-Methyl-tetrahydropyridin-β-carbonsäuremethylester, $C_{16}H_{23}O_7N_2As$)[1] durch potentiometrische Titration beschreibt J. Blažek[2]. Die Fehlergrenze der Methode wird mit ±1% angegeben. — *Ausführung. a) Nemural-Substanz* (Hoechst): In einen Schliffkolben wägt man etwa 150 mg Substanz genau ein, versetzt mit 30 ml 12,5%iger Salzsäure und kocht die Mischung 30 min am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird das Gemisch mit etwa 40 ml konz. Salzsäure in ein

Becherglas übergespült, danach abgekühlt und unter ständiger elektromagnetischer Rührung mit 0,1 n Natriumnitritlösung potentiometrisch titriert. Als Elektroden werden vom Verf. eine in ein Glasrohr eingeschmolzene Platinplatte und ein geglühter Graphitstab verwendet, der aus einem Bleistift (Hardtmuth Nr. 3) gewonnen worden ist. Als Anzeigegerät dient ein an die Elektroden direkt geschaltetes Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $9 \cdot 10^{-9}$ Milliamp. — *b) Nemural-Tabletten* (Hoechst): In einen Schliffkolben wägt man von der fein gepulverten Tablettensubstanz genau eine Menge ein, die einem Wirkstoffgehalt von etwa 100—150 mg entspricht, fügt 30 ml 12,5%ige Salzsäure hinzu und verfährt weiter wie unter *a)* beschrieben. — 1 ml 0,1 n Natriumnitritlösung entspricht 44,829 mg 4-Oxy-3-acetylaminophenylarsinsaurem N-Methyl-tetrahydropyridin-β-carbonsäuremethylester mit 1 Mol Wasser bzw. 43,027 mg wasserfreiem Nemural oder 7,491 mg As.

[1] Šafařík, L.: Československ. Farmac. **7**, 16, 146 (1958); vgl. diese **Z. 165**, 397 (1959); **166**, 454 (1959). — [2] Pharmazie **13**, 529—530 (1958). Staatsanstalt f. Arzneimittelkontrolle, Prag (ČSR). B. Schühlein

Spektrophotometrische Bestimmung von 6-Chlor-7-sulfamil-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxyd (Chlorthiazid). Nach Untersuchungen von G. Ferrari und E. Marcon[1] besitzt Chlorthiazid ein gut definiertes Absorptionsspektrum mit zwei Maxima bei 227 mμ und 280 mμ ($E^{1\%}_{1cm} = 350$) sowie einem Minimum bei 248 mμ. In den Handelspräparaten wird der Verlauf der Absorptionskurven durch Verunreinigungen unbekannter Art beeinflußt. Die Störungen werden aber bei Anwendung der folgenden *Arbeitsweise* ausgeschaltet: Die einer Tablette entsprechende Einwaage suspendiert man in 100 ml 0,1 n Natronlauge und schüttelt $^1/_2$ Std. Dann filtriert man, verwirft die ersten Milliliter, verdünnt 2 ml des klaren Filtrats mit dest. Wasser im Meßkolben zu 1000 ml und nimmt die Absorptionskurve dieser Lösung im Bereich 200—350 mμ gegen eine 0,0002 n Natronlauge als Vergleichslösung auf. Wenn D die optische Dichte (bei 280 mμ) ist, so ist die Menge Chlorthiazid in Gramm = 500 D/350. Man erhält befriedigende Resultate.

[1] Boll. chim. farmac. **97**, 385—388 (1958). Lab. Ric. Simes, Mailand (Italien). H. Freytag

Über mikrochemische Kristallreaktionen von Sulfaverbindungen berichtet H. M. Romijn[1]. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die nachstehend genannten Verbindungen: *Dimethylbenzoylsulfanilamid, Phthalylsulfacetamid, Phthalylsulfathiazol, Methylaminosulfanilamid, Succinylsulfathiazol, Sulfacetamid, Sulfachinoxalin, Sulfadiazin, Sulfadimidin, Sulfafurazol, Sulfaguanidin, Sulfamerazin, Sulfamethiazol, Sulfamethoxypyridazin, Sulfanilamid, Sulfapyridin, Sulfathiazol* und *Sulfophenylpyrazol*. Die Reaktion wird in ammoniakalischer Lösung durchgeführt. Als Reagens wird Kupfer- oder Kobaltacetat (in einigen Fällen auch Nickel-, Barium-, Mangan-, Zink- oder Cadmiumacetat bzw. Silbernitrat) oder eine 10%ige NH_3-Lösung allein verwendet. — *Ausführung.* Man mischt 1—2 g der zu untersuchenden Substanz mit etwa der gleichen Menge des Reagenses und 1 Tr. 10%iger NH_3-Lösung und beobachtet die Kristallbildung (gegebenenfalls muß erwärmt werden). In vielen Fällen werden charakteristische (z. T. gefärbte) Kristallformen erhalten. Alle mikrochemischen Reaktionen, die sich zum Nachweis der untersuchten Sulfaverbindungen eignen, sind in einer ausführlich angelegten Tabelle der Originalarbeit aufgeführt.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 929—931 (1958) [Holländisch]. K. Machner

Zur Untersuchung von Artane (Arthan) [3-(1-Piperidyl)-1-phenyl-1-cyclohexyl-1-propanolhydrochlorid] empfiehlt S. Negrițescu-Arizan[1] die potentiometrische Titration mit Perchlorsäure in nicht wäßriger Lösung. Artane enthält meist die

freie Base als Verunreinigung. Bei der Titration mit Perchlorsäurelösung bis zum Potentialsprung wird nur die vorhandene freie Base erfaßt. Man fügt dann Quecksilber(II)-acetat zu[2] und titriert weiter bis zum neuen Potentialsprung. Dieser Verbrauch entspricht dem Chlorhydrat (Artane). — *Ausführung:* Man trocknet die Probe bei 105° C bis zu konstantem Gewicht, wägt 0.2 g der Trockensubstanz ein, löst in 7—8 ml Eisessig und titriert unter Rühren potentiometrisch mit 0.1 n Perchlorsäurelösung in Eisessig bis zum Äquivalenzpunkt: man gibt dann 4.3 ml Quecksilberacetatlösung (5 g gelöst in 100 ml Eisessig) zu und titriert weiter bis zum neuen Äquivalenzpunkt. Die Resultate sind auf ± 2% genau, eine Bestimmung dauert nicht länger als $^1/_2$ Std.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **9**, 627—629 (1958) [Rumänisch]. (Mit engl., franz. u. dtsch. Zus.fass.) Chem.-pharmaz. Forsch.-Inst. — [2] Pifer, C. W., u. E. G. Wollish: Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

A. Kurtenacker

Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung von Nicotinsäure (NS) in pharmazeutischen Präparaten unter Zuhilfenahme von Wofatit KPS 200 beschreibt K. Howorka[1]. — *Austauschersäule.* Man wendet Wofatit KPS 200 entweder in der H-Form oder in der Pyridinform an, indem man das Harz längere Zeit unter 20%iger wäßriger Pyridinlösung stehen läßt. Dann füllt man eine Chromatographierröhre 12—14 cm hoch mit der Harzanschlämmung und spült mit Wasser bis zum Verschwinden des Pyridingeruches nach. Die Säule reicht für etwa 250 mg NS aus. — *Verfahren.* Man gibt eine Lösung von NS-Natrium in Wasser auf die Spitze der Säule, läßt mit einer Geschwindigkeit von 1 Tr. sec passieren und spült mit etwa 250 ml Wasser nach. Das Eluat titriert man gegen Phenolphthalein als Indicator mit 0.1 n Kalilauge unter Kompensation des CO_2-Gehaltes des Wassers durch einen Blindversuch. Enthält das Analysenmaterial gleichzeitig lösliche Mineralsalze, so läßt man aliquote Mengen der Lösung je über eine Harzsäule in H-Form und in Pyridinform laufen und verfährt wie oben. Die Differenz der Titrationen ergibt den NS-Anteil. NS-Ester verseift man mit 0.5 n alkoholischer Kalilauge, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, gibt einen Überschuß Bariumhydroxyd zu und verfährt nach der Abtrennung des ausgefallenen Bariumsulfates wie bei mineralsalzhaltigen NS-Lösungen. Enthält die Zubereitung neben dem NS-Ester noch andere verseifbare Stoffe, so dampft man nach der Verseifung den Alkohol ab, erwärmt den Rückstand auf dem Wasserbad solange mit schwefelsäurehaltigem Wasser, bis sich die Fettsäuren auf der Oberfläche abgeschieden haben, gießt die saure Flüssigkeit ab und verfährt weiter wie bei NS-Estern. Der Zusatz von einigen Grammen Hartparaffin erleichtert die Abscheidung der Fettsäuren.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **97**, 521—524 (1958). Staatl. Inst. Arzneimittelprüfg., Jena. K. Söllner

Zur colorimetrischen Bestimmung von D-Pulegon verwendet D. H. E. Tattje[1] 3,5-Dinitrobenzoesäure als Farbreagens. — *Ausführung.* 4 ml der äthanolischen Probelösung mit nicht mehr als 0.65 mg D-Pulegon/ml werden mit 5 ml einer 4%igen Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäure in 96%igem aldehydfreiem Äthanol und 2 ml frisch bereiteter 3.00 n Natronlauge versetzt. Man mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung 40 min nach Zugabe der Lauge bei 537,5 mμ (spektrale Bandbreite 4 mμ) unter Verwendung von 0.5 cm-Küvetten. Zum Vergleich dient eine Blindlösung, die 4 ml aldehydfreies Äthanol, 5 ml der Reagenslösung und 2 ml 3.00 n Natronlauge enthält (der Blindversuch muß für jede Bestimmung frisch bereitet werden). Die Farbreaktion wird unter Temperaturkontrolle bei 15—20° C (auf keinen Fall oberhalb 20° C) durchgeführt. An Hand einer Eichkurve

wird ausgewertet. Im Bereich von 0—2,7 mg D-Pulegon folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. E (1%, 1 cm) = 82,3. Die Standardabweichung beträgt 1,599. Das beschriebene Verfahren eignet sich für die colorimetrische Bestimmung von D-Pulegon in Flohkrautöl (pennyroyal oil).

[1] Pharm. Weekbl. **93**, 1048—1053 (1958) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rijksuniv. Groningen (Holland). K. Machner

Das 3-Methoxy-4-hydroxy-benzilidenhydrazid der Isonicotinsäure (Ftivazid) bestimmen L. Šafařík und V. Špinková[1] durch Titration in nichtwäßrigem Medium. — *Ausführung.* Etwa 150 mg Substanz (oder die entsprechende Einwaage der Tablettenmasse) werden genau abgewogen, in etwa 30 g Eisessig gelöst und mit 0,05 m Perchlorsäurelösung in Eisessig titriert. Der Äquivalenzpunkt kann potentiometrisch mit dem Elektrodensystem Platin + Graphit in gesätt. Kupferacetatlösung[2] oder visuell mit 0,1%iger Kristallviolettlösung in Eisessig bis zum Farbumschlag von Weinrot nach rein Grün festgestellt werden. Die Bestimmung ist einfach, schnell und genügend genau. 1 ml 0,05 m Perchlorsäure entspricht 0,02902 g Ftivazid.

[1] Rozhledy v tuberkulose **18**, 562—566 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ. u. engl. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag (ČSR). — [2] Zeidler, H.: diese Z. **146**, 251 (1955). Z. Stejskal

Glykoside. *Die papierchromatographische Trennung und colorimetrische Bestimmung von Digoxin (I) und Digitoxin (II) aus Blättern von Digitalis lanata* beschreiben P. Tantivatana und S. E. Wright[1]. — *Extraktion.* Man schüttelt 2 g trockenes Blattpulver 6 Std lang mit 25 ml 20%igem Äthanol, dekantiert und wiederholt den Vorgang noch 2mal. Dann filtriert man ab, wäscht den Drogenrückstand mit 10 ml 20%igem Äthanol, schüttelt die vereinigten alkoholischen Auszüge 5mal mit je 20 ml Chloroform aus, trocknet die Extrakte mit wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert, wäscht das Trockenmittel mit 3mal 10 ml $CHCl_3$ und dampft die vereinigten Ausschüttelungen im Vakuum zur Trockne ein. Nach Aufnehmen des Rückstandes in einer kleinen Menge Chloroform-Methanol-Mischung (1 : 1) überführt man die Lösung quantitativ in ein tariertes Glas, evakuiert im siedenden Wasserbad zur Trockne, gibt 1 ml Chloroform-Methanol (1 : 1) zu und wägt die Lösung. — *Chromatographie.* Man zieht einen etwa 15×40 cm großen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 innerhalb von 15 sec durch eine 25%ige Lösung von Formamid in Aceton, läßt sie bei Raumtemperatur 5 min lang trocknen und trägt 30—40 mg der Glykosidlösung auf eine Startlinie von etwa 3 cm Länge auf, beschickt den Streifen nach dem Trocknen nochmals mit 20 mg der Lösung und setzt je eine Lösung von 10—20 μg I und II als Bezugssubstanzen auf das Papier. Als Fließmittel benutzt man die obere Phase einer Mischung von Isobutylketon-Isopropyläther (100 : 25 v/v), die mit einem Überschuß von Formamid geschüttelt worden ist. Man entwickelt 4 Std absteigend bei 20—23° C, bis die Lösungsmittelfront den Rand des Papieres erreicht hat, trocknet das Papierchromatogramm 10—15 min lang bei 100° C, besprüht die Bezugsstreifen mit einer 25%igen Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform und erhitzt 2—3 min auf 70° C. Digoxin erscheint hierbei als gräulich-purpurner Flecken im Tageslicht und bräunlich-orange im UV-Licht. Gitoxin ist im Tageslicht leicht gelb, im UV-Licht glänzend blau gefärbt. Reines Digitoxin erscheint im UV-Licht rostrot, im Pflanzenextrakt aber im allgemeinen blau. — *Colorimetrische Bestimmung.* Man schneidet die den Bezugssubstanzen entsprechenden Abschnitte der Chromatogramme aus, zerschneidet sie in feine Streifen und übergießt diese in einem Reagensglas mit 10 ml Xanthydrol-Reagenslösung (siehe unten) und 0,1 ml konz. Salzsäure. Nach gutem Mischen erhitzt man genau 1 min lang im siedenden Wasserbad, kühlt anschließend

5 min lang in Eis und ermittelt die Extinktion der Lösungen unter Vorschalten des Filters Nr. 624 unter Abrechnung der durch gleiche Behandlung korrespondierender Papierstücke erhaltenen Leerwerte. Die Eichkurven bestimmt man durch sinngemäße Verarbeitung von 20, 40, 60 und 80 μg reiner Digitoxose. — *Xanthydrol (X)-Reagenslösung.* Man erhitzt Eisessig 4 Std lang mit Chromsäure unter Rückfluß, destilliert und sammelt die Fraktion, die mit X keine Färbung ergibt und verdünnt hiermit eine 10%ige Lösung von X in Methylalkohol auf eine Endkonzentration von 0,125% X. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, 189—193 (1958). Univ. Sydney (Australien).
K. Söllner

K. J. Harkiss und G. J. Rigby[1] versuchten aus getrockneten und gepulverten Blättern von *Digitalis purpurea die wirksamen Glykoside* zu extrahieren und chemisch zu bestimmen. Zum Vergleich wurde die biologische Wertbestimmung herangezogen. Zur chemischen Wertbestimmung wurde ein Extrakt (1 : 10) mit 80 vol-%igem Äthanol hergestellt. Die Entfernung der Pigmentstoffe wurde durch Chromatographie über eine Aluminiumoxydsäule erreicht, wobei aber etwa 6% der Glykoside verloren gingen. Zur Auftrennung der einzelnen Glykoside diente die Papierchromatographie. Die Entwicklung der Chromatogramme und die Elution der einzelnen Glykoside ist beschrieben worden. Zum Nachweis wurde eine 2%ige alkoholische Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäure verwendet. Der Einfluß von Äthylenglykol, Methanol oder Glycerin sowie des verschieden hohen Gehaltes an Äthanol auf die Reaktion wurde geprüft. Bei 70 vol-%igem Äthanol wurde eine maximale Extinktion bei 535 mμ ermittelt. Es wurden untersucht: *Desacetyldigilanid A und B, Digitoxin* und *Gitoxin.* — Die verschiedenen Ursachen der Fehlerquellen werden besprochen. Als Ergebnis der Untersuchungen ist festgestellt worden, daß zur Zeit die biologische Wertbestimmung durch eine chemische Bestimmungsmethode noch nicht ersetzt werden können.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, 228—236 (1958). Univ. Manchester (England).
B. Rossmann

Rutin und Hypericin in Herba Hyperici bestimmt M. Kučera[1] mit Hilfe der Papierchromatographie auf nicht imprägniertem Papier Schl. & Sch. 2043 b mit dem Gemisch n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5). Die Droge wird vorerst mit Chloroform extrahiert und so vom Chlorophyll befreit, dann mit Methanol-Pyridin zur Isolierung des Rutins und Hypericins behandelt und der Extrakt chromatographiert. Die R_f-Werte von Hypericin und Rutin betragen ungefähr 0,9 bzw. 0,5. Der erste Fleck fluoresciert im UV-Licht, der zweite löscht das UV-Licht aus (auf einen weiteren, ebenfalls das UV-Licht auslöschenden Fleck mit R_f = 0,6 ist zu achten). Die Flecken werden ausgeschnitten. Das Hypericin wird mit dem Entwicklungsgemisch eluiert und die Extinktion der Lösung bestimmt. Das Rutin extrahiert man mit 0,1 n Salzsäure und bestimmt den Gehalt durch Umsetzen mit diazotierter Sulfanilsäure und photometrischer Messung. Die ausgearbeitete Methode zeigt niedrigere Ergebnisse als die bisherigen Methoden, die durch den Chlorophyllgehalt beeinflußt werden.

[1] Československ. Farmac. **7**, 436—438 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Inst. f. Heilpflanzenforsch. Prag (ČSR). Z. Stejskal

Alkaloide. *Eine Methode zur ungefähren Bestimmung der Gesamtalkaloide der Futterlupinensamen,* die für Serienuntersuchungen geeignet ist, wird von M. Wiewiórowski, M. D. Bratek und E. Drzewiecka[1] beschrieben. — Homogen vermahlene Proben von Lupinenmehl werden 5 Std bei 45° C getrocknet. Man verreibt genau 100 mg der Probe mit 4 Tropfen 10%iger Natronlauge im Mörser, fügt

etwa 400 mg bei 150° C 5 Std lang getrocknete technische Diatomeenerde hinzu und verreibt erneut. Die ganze fein zerkleinerte Masse bringt man in die Extraktionssäule (Abb. 1), deren unteres Ende mit einem Watteropfen verschlossen ist. Die Einfüllung unterstützt man durch leichtes Anschlagen der Säule auf die Tischplatte und verschließt wieder mit einem Wattebausch. Die so vorbereitete Säule stellt man auf Whatmanpapier Nr. 3-Streifen (Abb. 2*a*) wozu ein besonderes, für Serien geeignetes Stativ empfohlen wird. In jede Säule pipettiert man 5 ml Chloroform und bedeckt sie mit Uhrgläsern. Man achtet darauf, daß die auf den Papierstreifen eingezeichnete Zone *b* vom Chloroformextrakt nicht überschritten wird. Zur Verhütung zu starker Ausbreitung des Chloroformflecks benutzt man einen Föhn bei Raumtemperatur. Die Gesamtmenge des Chloroforms läuft binnen 1,5 Std durch die Säulen. Nach Verflüchtigung des Chloroforms vom Papier bringt man mittels 1 ml-Pipette eine Lösung, bestehend aus Aceton, Eisessig und Wasser (10 : 1 : 6) so auf, daß die Grenze *b* nicht überschritten wird. Zweck dieser Maßnahme ist die Überführung der Alkaloidbasen in Acetate, die in Chloroform unlöslich sind. Hierauf trocknet man die Papierstreifen an der Luft, bis kein Essigsäuregeruch wahrzunehmen ist. Zur Entfernung von Fett- und anderen störenden hydrophoben Stoffen taucht man — unter einer Glasglocke — die Streifen mit dem die Markierungen tragenden Ende 1 cm tief in Chloroform ein, das sich in einem Becherglas befindet. Hat die Chloroform-Front 12 cm Höhe erreicht, trocknet man die Streifen an der Luft. Nunmehr befeuchtet man erneut das Areal *b* mit der Säurelösung, worauf bei 40° C 15 min getrocknet wird. Auf diese Weise sollen alle innerhalb dieser Fläche befindlichen Alkaloidsalze an die Ringzone *b*—*c* verdrängt werden. Man entwickelt mit einem (6 : 1)-Gemisch von Methanol und n-Butanol. Beim Aufpipettieren verfährt man wie mit der Säurelösung und läßt die Flüssigkeit sich bis zur Kreismarke *c* ausbreiten. Nach dem Trocknen an der Luft taucht man den kreismarkierten Teil der Papierstreifen für 5 min senkrecht in verdünnte Dragendorff-Reagens (in der Modifikation von R. Munier und M. Macheboeuf[2], wodurch die Ringzone infolge Entstehung der Komplexverbindungen sich orangerot von gelbem Grunde abhebt. Die unter Lichtausschluß getrockneten Streifen vergleicht man visuell mit Standardstreifen, die mit bekannten, zwischen 0,01 und 0,1, 0,15 und 0,2% abgestuften Lupinenalkaloidmengen hergestellt worden sind und schätzt so den Alkaloidgehalt des untersuchten Lupinenmehls.

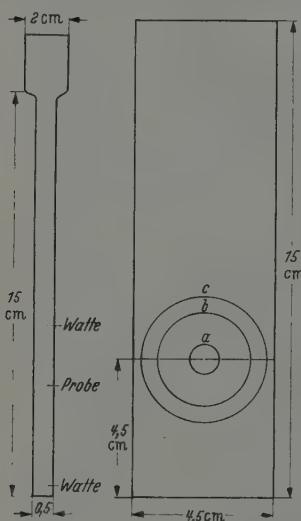

Abb. 1 Abb. 2

Abb. 1. Extraktionssäule zur Lupinenalkaloidbestimmung nach Wiewiórowski u. Mitarb.

Abb. 2. Papierstreifen zur Durchführung der Lupinenalkaloidbestimmung nach Wiewiórowski u. Mitarb. mittels Extraktionssäule

[1] Roczniki Nauk rolniczych Ser. A, **79**, 531—539 (1958) [Polnisch] (mit engl. Zus.fass.) — [2] Bull. Soc. chem. biol. **31**, 1144 (1949); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952).

H. Freytag

Xanthopurinalkaloide (Coffein, Theobromin und Theophyllin) werden von G. Dušinský und T. Čavaňák[1] nach vorangehender Oxydation mit Brom polarographisch bestimmt. Dabei entstehen die betreffenden Methylderivate der Parabansäure und die Stufenhöhe entspricht in dem Konzentrationsbereiche von $2 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-3}$ Mol der Konzentration des Depolarisators. — *Ausführung.* Die zu analysierende Probe wird in 1 n Essigsäure (Theobromin in warmer Essigsäure) so gelöst, daß die Endkonzentration 25—100 mg Alkaloid in 100 Teilen beträgt. Zu 2 ml dieser (notfalls filtrierten) Lösung wird 1 ml gesätt. Bromwasser zugesetzt, das Gemisch mit 1 n Essigsäure auf 10 ml aufgefüllt, worauf man Brom und Luftsauerstoff mit Hilfe von Stickstoff beseitigt. Man polarographiert von — 0,4 V an. Bei Theophyllin darf die Einwirkung von Brom nur ganz kurz sein! Folgende Stoffe beeinträchtigen die Bestimmung nicht: Barbiturate, Acetylsalicylsäure, Salicylate, Benzoate, Bromural, Bromcholin, Ephedrin, Codein, γ-Methylcoffein, Papaverin, Ergotamin, Oestradiolbenzoat, Äthylendiamin, Digitoxin, Bulbus Scillae, Extr. Collae und die gewöhnlich benutzten Tabletten- und Dragée-Bestandteile. Bei Anwesenheit von Alkaloiden, die mit Brom Niederschläge bilden, muß die Brommenge erhöht (2—3 ml) und der Niederschlag abfiltriert werden. Amidopyrin, Antipyrin und Phenacetin stören die Bestimmung.

[1] Československ. Farmac. **7**, 511—514 (1958) [Slowakisch]. (Mit engl., russ. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR). Z. Stejskal

Über die elektrophoretische Trennung der Alkaloide Coffein-Theobromin-Theophyllin, Atropin-Brucin-Strychnin und Cocain-Morphin berichten R. Paris und G. Faugeras[1]. Maßgeblichen Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit und damit auf die Trennschärfe übt der durch den p_H-Wert des Elektrolyten bedingte Hydrolysegrad der Alkaloide aus. Daneben spielt auch die Konzentration des Elektrolyten und die Intensität des elektrischen Feldes eine wichtige Rolle. Verff. diskutieren die Bedeutung dieser Faktoren und stellen die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeit der genannten Alkaloide in Abhängigkeit vom p_H-Wert des Elektrolyten in einem Diagramm dar. — *Ausführung.* Man tränkt Papier Arches 301 von 6×27 cm Größe mit dem Elektrolyten, trägt 2,5 μl einer 0,2%igen Lösung der Alkaloide in 60%igem Alkohol oder einer 0,5%igen Lösung der Purinbasen in 1:10 verdünntem Ammoniak auf die Mitte des Papierstreifens auf und setzt auf die gleiche Höhe 1 μl einer 1%igen Lösung von Glucose in 60%igem Äthanol als Bezugspunkt. Nun führt man bei 20° ± 2° C die Elektrophorese 1 Std lang bei einer Spannung von 800 V oder 2 und mehr Stunden lang bei einer Spannung von 200 V durch. Anschließend kennzeichnet man die Lage der Alkaloidflecken durch Besprühen mit einer Mischung von 1 Teil Dragendorff-Reagens mit 25 Teilen 0,1 n Salzsäure. Den Fixpunkt der unter diesen Verhältnissen nicht beweglichen Glucose macht man durch Behandlung mit essigsaurer Benzidinlösung sichtbar. Die Purinbasen lassen sich am besten bei p_H-Werten des Elektrolyten von mehr als 11 trennen, wozu man 10%iges Ammoniak verwendet. Hierbei bleibt Coffein am Startpunkt. Zur Trennung Morphin-Cocain verwendet man Elektrolyte von p_H 6 oder über 11. Atropin-Brucin-Strychnin trennt man bei p_H 3 mit 1%iger Ameisensäure als Elektrolyt.

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 305—311 (1958). Fac. pharmac., Paris. K. Söllner

Zur Bestimmung von Morphin in Mohnkapseln verfährt man nach Angaben von W. Poethke und E. Pechmann[1] wie folgt: Man durchfeuchtet 30,0 g grob gepulverte (Sieb 4), bei 75° C gewichtskonstant getrocknete Mohnkapseln mit 30 ml einer Lösung von 7,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 92,5 g Wasser, preßt die Masse zusammen und bringt sie nach 1stündigem Quellen in aufgelockertem Zustande in einen besonders konstruierten Extraktions-Apparat (Abb. 3, S. 70). Nach 8—10stündiger

Extraktion mit Methylenchlorid engt man den Auszug auf 30—50 ml ein, setzt eine Lösung von 0,4 g Weinsäure und 5 g Methanol zu, dampft weiter ab, versetzt das Konzentrat nochmals mit 5 g Methanol und engt schließlich den Extrakt auf ein Gewicht von 5 g ein. Dann fügt man unter häufigem Umschwenken 5 ml Wasser zu, läßt die entstandene Trübung 2—3 min lang absitzen und bringt die überstehende Flüssigkeit vorsichtig in ein Allihnsches Rohr 15 G 3, in das man vorher 5 g Aluminiumoxyd nach BROCKMANN, Aktivitätsstufe I sauer eingeschlämmt hatte. Man saugt in einen tarierten 100 ml-Erlenmeyer-Kolben, wäscht den Rückstand des Extraktes 2 mal mit je 5 ml Wasser aus und bringt auch dieses auf das Allihnfilter, wobei man darauf achtet, daß der Flüssigkeitsspiegel nicht unter den Rand der Absorptionssäule absinkt. Zuletzt löst man den im Kolben verbliebenen Rückstand erneut in 5 ml Methylenchlorid, gibt eine Lösung von 0,2 g Weinsäure in 5 ml Methanol zu, dampft das Methylenchlorid ab und bringt das Konzentrat durch 3—4 maliges Spülen mit je 5 ml Wasser auf die Absorptionssäule. Die vereinigten weinsauren Filtrate versetzt man mit 4 ml 25%igem Ammoniak, ergänzt sie mit Wasser auf 45 g, gibt eine Lösung von 0,25 g Chlordinitrobenzol in 25 ml Aceton zu und verschließt den Kolben. Am nächsten Tage saugt man den auskristallisierten Morphinäther durch ein Glassinterfilter G 3 ab, wäscht ihn rasch 2 mal mit je 2 ml Aceton, dann 2 mal mit je 2 ml Wasser und wägt nach 2stündigem Trocknen bei 80° C.

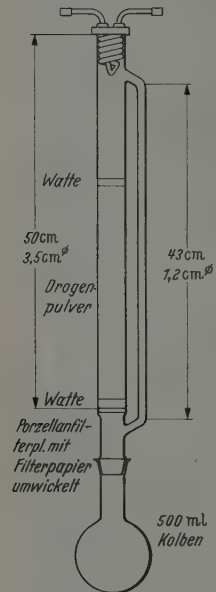

Abb. 3. Extraktionsapparat nach POETHKE u. PECHMANN

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **97**, 463—467 (1958). Univ. Jena. K. SÖLLNER

Die Bestimmung von Strychnin und Brucin in Semen, Tinctura und Extractum Strychni erfolgt nach R. FISCHER und S. GHARBO[1] durch Reinigung über Aluminiumoxyd in einem Durchflußapparat und nachfolgende Chromatographie über 2 Säulen mit Aluminiumoxyd. — *Arbeitsweise. 1. Semen Strychni.* 1,0 g fein gepulverte Droge wird mit 2 ml Ammoniak- oder 2 ml 10%iger Sodalösung angeteigt und nach $^1/_2$stündigem, bedecktem Stehen mit 5 g getrocknetem Natriumsulfat innig verrieben. Das Gemisch wird in das Extraktionsrohr, in dem sich 5 g neutrales Al_2O_3 befinden, gegeben und mit Watte bedeckt. Nach zweistündiger Extraktion mit Chloroform, das 2% Methanol enthält, wird der Extrakt vollständig eingedampft. Der mit 0,5 ml Chloroform befeuchtete Rückstand wird in 10 ml Trichloräthylen gelöst und auf eine Säule von 9 mm ⌀ gegossen, die mit 8 g neutralem Al_2O_3, das mit 0,4 ml Wasser auf einen Wassergehalt von 5% gebracht worden ist, gefüllt ist. Dieses Adsorptionsrohr wird auf einem zweiten Rohr befestigt, das mit 8 g neutralem Al_2O_3 (ohne Wasser!) gefüllt ist. Der Kolben wird noch zweimal mit je 5 ml Tri nachgespült. Hierbei werden beide Alkaloide adsorbiert. Nach dem Durchlaufen wird aus einem Schütteltrichter das Elutionsgemisch bestehend aus 250 ml Tri mit 0,5% Aceton, auf die Säule aufgetropft und vorsichtig angesaugt, so daß die Säule immer mit Flüssigkeit bedeckt ist. Nach dem Durchlaufen werden die beiden Säulen getrennt. Auf der oberen Säule befindet sich Brucin, auf der unteren Strychnin. Beide Säulen werden mit je 20 ml Methanol eluiert und die Eluate auf dem Wasserbad eingedampft, so daß das Tri restlos entfernt ist. Die

Rückstände werden in je 0,2 ml Äthanol gelöst und mit 5 ml 0,01 n Salzsäure versetzt. Die verbrauchte Säure wird mit 0,01 n Kalilauge und 1 Tr. Methylrotlösung als Indicator titriert. — *2. Tinctura Strychni.* 5 g Tinktur werden über eine Säule aus 2 g Al_2O_3 von 7 mm ⌀ gereinigt und die gesamten Alkaloide mit 15 ml Methanol eluiert. Dieses wird nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand in 5 ml Äthanol gelöst. Nach erneutem Abdampfen wird mit 0,5 ml Methanol befeuchtet, mit 20 ml Tri versetzt und auf 10 ml eingeengt. Die kalte Lösung wird über eine Säule aus 5 g Al_2O_3 mit 10% (0,56 ml) Wasser von 7 mm ⌀ gegossen. Die Säule ist wieder mit einer zweiten gleichen aber ohne Wassergehalt verbunden. Es wird zweimal mit Methanol-Tri nachgewaschen. Eluiert wird mit 100 ml Tetrachlormethan, das 1% Aceton enthält. Die Bestimmung wird dann wie unter 1 angegeben weiter ausgeführt. — *3. Extractum Strychni.* 0,1 g Extrakt werden in 2 ml 70%igem Äthanol gelöst und nach Zusatz von 2 ml Methanol auf eine Säule mit 3 g neutralem Al_2O_3 von 7 mm ⌀ gegossen. Mit 2 ml Methanol wird nachgewaschen. Darauf wird mit 15 ml Methanol eluiert, das Eluat mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 ml Äthanol aufgenommen, wieder abgedampft und in 0,5 ml Methanol gelöst. Nach Zusatz von 30 ml Tri wird auf 15 ml eingeengt. Die erkaltete Lösung wird über eine Säule aus 5 g Al_2O_3 mit 5,5% (0,3 ml) Wasser von 7 mm ⌀ (0,7 mm ⌀ im Original) durchlaufen gelassen. Eine zweite Säule mit 8 g Al_2O_3 ist wieder nachgeschaltet. Nachgewaschen wird zweimal mit Methanol-Tri. Die anschließende Elution erfolgt mit 200 ml Tetra mit 1% Aceton. Die Trennung der Säulen, deren Auswaschen mit 15—20 ml Methanol, Eindampfen der Eluate und schließlich die Titration wird wie unter 1 angegeben ausgeführt. — An Hand von durchgeführten Versuchen wird die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland. **97**, 101—105 (1958). Univ. Graz (Österreich).
B. Rossmann

Die Trennung der Mutterkornalkaloide Ergometrin(I), Ergotamin, Ergosin, Ergocristin(II), Ergocornin(III) und Ergokryptin sowie ihrer Rechtsisomeren(Ir-IIIr) kann nach M. Pöhm[1] papierchromatographisch nach folgendem *Verfahren* durchgeführt werden: Man taucht 15×45 cm große Streifen von Whatman Nr. 1-Papier etwa 20 sec lang in eine Lösung von 2 g Benzoesäure in einer Mischung von 150 ml Methanol und 50 ml Formamid und läßt dann bei Raumtemperatur das Methanol verdunsten. Die Alkaloidbasen werden zu 1—4% in einer Mischung von Methanol-Formamid-Chloroform (6:2:3) gelöst. Liegen die Alkaloide als Salze vor, so fügt man der Lösung 1 Tr. Pyridin zu. Man trägt dann auf der 7 cm vom unteren Rande entfernten Startlinie 15 μl der Alkaloidlösung als Tropfen oder 30—100 μl strichförmig auf und läßt 5 min lang trocknen. Nun chromatographiert man absteigend mit Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Benzol (7:2:1) oder Tetrachlorkohlenstoff-n-Dibutyläther (8:2) während etwa 3 Std bis zu einer Lauflänge von 35 cm und trocknet 5—10 min lang unter Lichtausschluß in einem Luftstrom. Im gefilterten UV-Licht sind die Alkaloide als hellblau fluorescierende Flecke bis zu Mengen von 0,2 μg der Einzelalkaloide zu erkennen und können mit Bleistift markiert werden. Bringt man gleichzeitig 2—4 μg „Leitgemisch" (ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen aller vorkommenden Alkaloide) und die zu untersuchende Probe (beide auf derselben Startlinie) auf dem gleichen Papierbogen zur Entwicklung, so können die einzelnen Komponenten identifiziert werden. Für die quantitative Auswertung schneidet man die einzelnen Segmente aus, extrahiert sie in Schliffgläschen mit genau gemessenen Mengen 1%iger Weinsäurelösung und dem doppelten Volumen einer Lösung von 0,125 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in einer abgekühlten Mischung

von 65 ml konz. Schwefelsäure und 35 ml Wasser, der 0,1 ml 5%ige Eisen(III)-chloridlösung zugesetzt worden sind, durch Schütteln bis zur Zerfaserung des Papiers und ermittelt nach Filtrieren durch ein Quarzsandfilter die Extinktion der Auszüge bei 625 mμ. Bei diesem Verfahren bleiben die Alkaloide I und Ir, II und III sowie IIr und IIIr ungetrennt. Zur Trennung überträgt man die aus dem Chromatogramm entnommenen Flecke direkt auf frisches Papier und entwickelt I und Ir mit Benzol-Pyridin (6:1) und II und III bzw. IIr und IIIr mit Formamid-Wassermischung (6:4), die mit Ameisensäure auf p_H 4,0 eingestellt worden ist. Im Endeffekt lassen sich alle Alkaloide trennen und einzeln quantitativ bestimmen.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 468—480 (1958). Univ. Wien. K. Söllner

Die papierchromatographische Trennung von DL-Canadin in seine optischen Isomeren kann nach O. F. Uffelie und M. M. Nijland[1] mit 2%iger KH_2PO_4-Lösung (p_H 4,4) oder den nachstehend genannten Pufferlösungen (p_H 5,0) als Elutionsmittel erfolgreich durchgeführt werden: Phosphatpuffer nach Sörensen, Citronensäure-Phosphatpuffer nach McIlvaine, Essigsäure-Acetatpuffer nach Walpole. Mit steigendem p_H-Wert nehmen die R_f-Werte sowie die R_f-Wert-Differenz der beiden Isomeren ab. — *Arbeitsweise.* 2—4 μl der äthanolischen Probelösung, die 1 μg D,L-Canadin/μl enthält, werden auf einen Filterpapierstreifen (Whatman Nr. 1) aufgetragen und mit 2%iger KH_2PO_4-Lösung oder einer der genannten Pufferlösungen möglichst im Dunkeln bei 20° C absteigend oder aufsteigend entwickelt (Laufzeit etwa 5 Std). Bei Verwendung der 2%igen KH_2PO_4-Lösung als beweglicher Phase werden nach der absteigenden Methode folgende R_f-Werte erhalten: L-Canadin 0,26; D-Canadin 0,37. Zur Kennzeichnung der Flecke werden die Chromatogramme 5—10 min bei etwa 70° C getrocknet und im UV-Licht ausgewertet. Da die gelbe Fluorescenz der beiden Canadine in alkalischem Milieu wesentlich stärker hervortritt, wird empfohlen (bei Alkaloidmengen unter 2 μg), die getrockneten Chromatogramme mit 5%iger Na_2HPO_4-Lösung zu behandeln, erneut zu trocknen und erst danach auszuwerten. — Bei der Untersuchung von Hydrastisalkaloiden ist lediglich das L-Canadin nachgewiesen worden.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 1045—1047 (1958) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rijksuniv. Utrecht (Holland). K. Machner

Eine quantitative colorimetrische Methode zur Bestimmung von Solanin und Farbreaktionen für mehrere andere Alkaloide gibt E. G. C. Clarke[1] bekannt. — *Verfahren.* Man löst Paraformaldehyd zu 1% in 90%iger Phosphorsäure und führt mit Mikrogrammengen von Solanin nach der Mikromethode von Clarke und Williams[2] die Bestimmung durch. So erzeugt man mit dem Reagens eine tief stahlblaue Färbung, die auch in nicht gereinigten Extrakten von Kartoffelkeimen zur colorimetrischen Ermittlung herangezogen werden kann. Die gleiche Farbe bildet sich mit α-*Chaconin* und mit *Solanidin*, wobei der Farbton mit dem letzten Alkaloid etwas nach Purpur variiert. Mit demselben Reagens färben sich *Deserpidin*, *Yohimbin* und *Pseudoyohimbin* zuerst ebenfalls blau, die Farbe geht jedoch rasch in Blaßgrau über. *Tomatin* und *Demissin* ergeben blaugraue, *Medrylamin*, *Colchicin*, *Demecolcin* und *Piperin* zeigen leuchtend gelbe, *Thebain*, *Ergocristin*, *Ergotamin*, *Propanthelin* und *6-Methoxy-8-Aminochinolinderivate* orangegelbe Farbtöne. Mit einigen Phenothiazinabkömmlingen tritt purpurrote Färbung auf. Etwa 300 weitere Alkaloide natürlicher oder synthetischer Herkunft reagierten in den angegebenen Mengen negativ.

[1] Nature (London) **181**, 1152 –1153 (1958). Royal Veterinary College, London (England). — [2] Clarke, E. G. C., u. M. Williams: J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 255 (1955); vgl. diese Z. **151**, 68 (1956). K. Söllner

Ätherische Öle. Y.-R. Naves und A. Odermatt[1] geben eine kurze Zusammenstellung ihrer früheren Arbeiten[2] über gaschromatographische Untersuchungen ätherischer Öle. Die Arbeitsweise wird für die Untersuchung von *Citronenöl* und anderen *Citrusölen* nochmals geschildert, wobei geringe Änderungen vorgenommen worden sind. Als innere Standards zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten dienen Benzylacetat und Acetophenon.

[1] C. R. Acad. Sci. **247**, 687—689 (1958). — [2] Naves, Y.-R.: C. R. Acad. Sci. **246**, 1734, 2163 (1958). — Naves, Y.-R., P. Ardizio u. G. Favre: Bull. Soc. chim. France **1958**, 566. — Naves, Y.-R., u. A. Odermatt: Bull Soc. chim. France **1958**, 377.

D. Jentzsch

Für den Nachweis von Penicillin auf mikroskopisch-chemischem Wege geben L. Rosenthaler und F. Lüdy[1] Fällungsreaktionen an, bei denen durch Umsetzung von Penicillin mit einigen synthetischen basischen Stoffen Körper von charakteristischer Kristallform und definiertem Schmelzpunkt entstehen. Untersucht werden die Reaktionen von 37 Pflanzenbasen, mit denen nur vereinzelt amorphe Fällungen erzielt werden, und die von 22 synthetischen basischen Stoffen, von denen sich nur 4 Verbindungen für den Nachweis von Penicillin als brauchbar erwiesen haben. — Als Reagentien dienen mit Natriumacetat auf p_H 7 eingestellte 1%ig salzsaure Lösungen der Basen. Es reagieren mit Penicillin: *N,N'-Dibenzyläthylendiamindihydrochlorid* (Bildung dichter Nadelbüschel; FP 118—121°C; Grenzkonz. 1:10000), *Benzyl-β-phenyläthylaminhydrochlorid* (Blättchen und Rosetten; FP 146—150°C; Grenzkonz. 1:1000), *Procainhydrochlorid* (Drusen und ziegelförmige Prismen; FP 115 bis 119°C; Grenzkonz. 1:1000) und *Chlorprocain* (Nadelbüschel; FP 104—108°C; Grenzkonz. 1:200). Abbildungen dieser kristallinen Verbindungen sind im Original wiedergegeben.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 263—268 (1958); Bern (Schweiz).

B. Schühlein

Über die Papier- und Säulenchromatographie der Streptothricin-Antibiotica berichten M. I. Horowitz und C. P. Schaffner[1]. Als gutes Laufmittel sowohl für die Rundfilterchromatographie (Whatman Nr. 1, 30 cm Durchmesser) wie für Cellulosesäulenchromatographie (Rohr 59 × 5 cm, Packung 52 cm) hat sich n-Propanol-Pyridin-Essigsäure-Wasser (15:10:3:12) bewährt. In einer Tabelle sind die R_f-Werte der Chloride und Sulfate von 14 Antibiotica der Streptothricinklasse zusammengestellt, von denen einige bis zu 4 Komponenten aufweisen. An der Säule konnte *Pleocidin* bei rund 2 l Gesamteluat in die Fraktionen Pleocidin I—IV aufgeteilt werden. Es ist nicht sicher, ob die Fraktionen, einschließlich der papierchromatographischen, alle einheitliche Individuen darstellen. Die mit 5 Abbildungen belegten Befunde werden unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1616—1620 (1958). Rutgers Univ. New Brunswick, N.J. (USA).

E. Müller, Würzburg

4. Analyse von biologischem Material

Über die Trennung und Bestimmung von Kupfer und Kobalt in biologischem Material (Vollblut) berichten A. Smoczkiewiczowa und W. Mizgalski[1]. Die beiden Elemente werden nach Veraschen der Probe mit Hilfe der Papierchromatographie von allen anderen Metallen (vornehmlich vom Eisen) abgetrennt und anschließend nach einer bereits früher beschriebenen Methode[2] spektrographisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Die Blutprobe wird in einem elektrischen Ofen vorsichtig

getrocknet und verascht. Man löst die Asche in möglichst wenig Mineralsäure, trägt die Lösung strichförmig etwa 3 cm vom Rand entfernt auf die Schmalseite eines Filterpapierstreifens auf (Whatman Nr. 1, 14,5 × 20,0 cm), heftet die Längsseiten des Streifens an 2 Punkten zusammen, so daß ein Papierzylinder entsteht und entwickelt aufsteigend unter Verwendung von konz. Ammoniak als beweglicher Phase über eine Laufstrecke von 10—12 cm (die komplexen Amminverbindungen von Kupfer und Kobalt wandern mit der Lösungsmittelfront). Das erhaltene Chromatogramm wird bei 80° C getrocknet (dazu wird der Papierzylinder umgekehrt in einen Trockenschrank gestellt). Die Zone, bis zu der die Lösungsmittelfront vorgedrungen ist (sie wird auf einem Kontrollchromatogramm unter Verwendung von α-Nitroso-β-naphthol als Farbreagens genau festgelegt), wird ausgeschnitten und auf einer Silberfolie in der reduzierenden Flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig verascht. Anschließend wird das Emissionsspektrum von 2500—7000 Å mit einem Silberstab als 2. Elektrode im Abstand von 7 cm, aufgenommen (Blende 150, Belichtungszeit 10 sec). Man entwickelt die photographischen Platten (G 22) 3 min mit alkoholischer Hydrochinonlösung bei 18° C, taucht 15 sec in 5%ige Essigsäure und fixiert. Der Schwärzungsgrad bei 3453,5 Å (für Kobalt) und 3247,5 Å (für Kupfer) wird mikrophotometrisch bestimmt. An Hand von Eichkurven (für einen Konzentrationsbereich von 1,0—15,0 mμg Co und 5,0—30,0 μg Cu) wird ausgewertet.

[1] Nature (London) **182**, 53—54 (1958). Balneoclimatic. Inst. und Med. Acad., Poznan (Polen). — [2] Smoczkiewiczowa, A., u. W. Mizgalski: Biuletyn Zagr. Poznanskiego Towarzystwa Przyjaciól Nauk (im Druck). K. Machner

Über die Hochfrequenztitration von normalem Kaninchenserum berichten K. Saha und S. N. Chaudhuri[1]. Sie benutzen die Methode von S. N. Mukerjee[2] (Mukherji) und vergleichen die Werte mit der potentiometrischen Titration. Die Ergebnisse sind in 2 Kurvenbildern und einer Tabelle wiedergegeben. Einzelheiten werden später veröffentlicht.

[1] Naturwissenschaften **45**, 466 (1958). Inst. Biochem. exp. Med., Calcutta (Indien). — [2] Sci. and Cult. **23**, 53 (1957). E. Müller, Würzburg

Eine Bestimmungsmethode von polyungesättigten Säuren in Lipiden des Plasmas und der Gewebe, bei der ganz geringe Mengen Ausgangssubstanz benötigt werden, beschreiben R. T. Holman und H. Hayes[1]. Die Methode ist besonders da anzuwenden, wo Änderungen in der Zusammensetzung der Lipide untersucht werden sollen und nicht der absolute Gehalt an polyungesättigten Säuren. — *Ausführung.* Die Isomerisierung wird in 5 ml-Gefäßen durchgeführt, in die Stickstoff eingeleitet wird. Als Thermostat dient hier ein Aluminiumblock. *Extraktion der Lipide.* 1—10 ml Serum, Plasma oder 0,5—2,0 g homogenisiertes Gewebe werden unter lebhaftem Rühren mit 20 Teilen Alkohol/Äther versetzt, filtriert und der Niederschlag mit Äther und Petroläther nachgewaschen. Die vereinigten Extrakte werden auf 1/4 ihres Volumens eingedampft und mit 75 ml Petroläther in einen Schüttelzylinder übergeführt, in dem sie mit 50 ml Wasser geschüttelt werden. Die wäßrige Schicht wird noch 2 ml mit je 75 ml Petroläther extrahiert, die vereinigten Extrakte werden zweimal mit je 75 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, sodann auf 2—3 ml eingedampft und quantitativ mit Petroläther in ein Meßkölbchen übergeführt. Man kann dann, wenn nötig, in verseifbare und unverseifbare Lipide trennen. 1 ml dieser Lösung wird in das Isomerisierungsgefäß gegeben, der Petroläther unter Stickstoff verdampft und 1 ml 95%iger Alkohol, sowie 0,85 ml Äthylenglykol-Kaliumhydroxydreagens werden zugegeben. (Letzteres wird hergestellt, indem man Äthylenglykol 10 min auf 190° C erhitzt, auf 150° C abkühlt und 28 g Kaliumhydroxyd je 100 g Äthylenglykol zusetzt. Das Gemisch wird 10 min auf 190° C erhitzt, der Kaliumhydroxydgehalt nach Abkühlen titrimetrisch ermittelt und auf 21,0 ± 0,1%

ergänzt. Alle Arbeiten müssen unter Stickstoff ausgeführt werden. Das Reagens ist bei $-5°$ C unter Stickstoff haltbar.) Das Gefäß wird umgeschüttelt, in den Aluminiumblock gesetzt und 20 min bei 180° C gelassen. Dabei werden 2 ml Stickstoff/sec zugeführt. Die Probe wird in Eiswasser abgekühlt, auf 5 ml aufgefüllt und die Extinktion bei 375, 364 und 315 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe (Reagens + Alkohol) gemessen. Bei 10facher Verdünnung können auch die Extinktionen bei 268 und 233 mμ bestimmt werden. Die an hochgereinigten Substanzen (Linol-, Linolen-, Eicosatrien-, Oktadecatetraen-, Eicosatetraen-, Eicosapentaen- und Docosahexaensäure) bestimmten molaren Extinktionen dienen als Standardwerte für die zu untersuchenden Säuren mit der jeweils gleichen Anzahl Doppelbindungen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1422—1425 (1958). Univ. Austin, Minn. (USA).

URSULA BAUMANN

Eine chromatographische Methode zur Trennung jodierter Schilddrüsenprodukte im menschlichen Harn wird von E. I. SHAW und R. GOLDSBY[1] beschrieben. Die geringe Konzentration von iodierten Schilddrüsenstoffen im menschlichen Harn macht eine Konzentrierung dieser Verbindungen notwendig. Hierfür eignet sich die Extraktion der Schilddrüsenprodukte mit wassergesättigtem Butanol, wobei nicht im sauren p_H-Bereich gearbeitet werden darf, da dies den Austausch ^{131}J gegen stabiles Jod erleichtert und dadurch eine teilweise Entaktivierung der markierten Verbindungen erfolgt. Butanol löst jedoch noch eine ganze Reihe weiterer Harnstoffderivate, Salze wie auch Aminosäuren, die den Fluß der jodierten Schilddrüsenprodukte auf dem Papier dahingehend beeinträchtigen, daß keine Trennung der Komponenten in einzelne scharfe Bereiche erfolgt. Diese Schwierigkeit kann beseitigt werden, durch Entfernung des Hauptanteils der Harnstoffkomponenten durch enzymatischen Abbau mit Urease, indem man 30 mg Urease je 20 ml Harn zugibt. Diese Lösung wird mit 0,5 ml eines 3 n Acetatpuffers auf $p_H 5$ eingestellt. Innerhalb von 30 min vollzieht sich dann bei 40° C ein fast vollständiger Abbau der Harnstoffkomponenten zu CO_2 und NH_3, so daß anschließend die jodierten Schilddrüsenprodukte mit Butanol extrahiert werden können. Der Auszug wird auf 1—2 ml eingeengt und aus ihm werden die Salze und wasserlösliche Aminosäuren mit dest. Wasser extrahiert. Durch zweidimensionale Chromatographie bei Verwendung der Ninhydrinreaktion läßt sich ebenfalls eine Trennung erzielen. Auch hierbei ist ein saures Medium zu vermeiden. Als für diese Art der zweidimensionalen Chromatographie besonders geeignete Lösungssysteme haben sich n-Butanol und tert.-Amylalkohol erwiesen. Beide sind mit einer 6,8 n NH_3-Lösung zu sättigen und sollen außerdem je Liter des jeweiligen Alkohols 0,5 g Thioharnstoff enthalten. Das Gleichgewicht zwischen Papier und Dampfphase der Lösungssysteme stellt sich innerhalb 3 -6 Std ein. Orange II läßt man mitlaufen, um die Fließgeschwindigkeit sichtbar zu machen, denn Orange II besitzt in vielen Lösungsmitteln etwa den gleichen R_f-Wert wie Thyroxin. Auf diese Art werden die jodierten Verbindungen frei von Störsubstanzen erhalten und können dann in der zweiten Richtung unter Verwendung eines anderen Lösungsmittels voneinander getrennt werden. Von den auf diese Weise gewonnenen Chromatogrammen werden Autoradiogramme hergestellt. Hierzu wird ein Röntgenfilm verwendet, der zusammen mit dem sorgfältig getrockneten Chromatogramm zwischen zwei Al-Bleche gelegt worden ist, deren Ränder mit lichtdichtem Material verklebt sind. Die Stärke der Bleche ist so zu wählen, daß die β-Energie des ^{131}J vollständig absorbiert wird. Die Exposionszeit beträgt 16 Tage, innerhalb der etwa $^3/_4$ der ^{131}J-Aktivität abgeklungen sind.

[1] Internat. J. appl. Radiat. Isotop. **3**, 161—165 (1958). Radioactive Isotopes Res. Lab. Univ. Kansas (USA).

H. REUTER

Zur Bestimmung von N_1-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid, das vornehmlich als Endprodukt des Nicotinsäureamid-Stoffwechsels *im Harn* erscheint, haben B. Gassmann und A. Scheunert[1] ein Verfahren ausgearbeitet, das auf dem von W. J. M. Holman und D. J. (de) Lange[2] angegebenen Prinzip beruht, nachdem sich die bisher dafür vorgeschlagenen Verfahren für die Bestimmung in Harn als zu unempfindlich erwiesen hatten. — *Arbeitsweise.* 15 ml Harn mit einem Pyridongehalt von 2—35 μg/ml werden mit 15 ml Wasser verdünnt und zur Entfernung störender Stoffe über eine Wofatitsäule (Wofatit L 150, der VEB Farbenfabrik Wolfen, 100 mm hoch und 10 mm $\varnothing$; zur Aktivierung wird der Austauscher mit 1 n Natronlauge übergossen und nach 24 Std Stehen bis zur OH^--Freiheit gewaschen und dann unter Wasser aufbewahrt) gegeben. Man sammelt in einem 50 ml-Meßkolben, wäscht mit Wasser nach und füllt dann zur Marke auf. Von den für den Test-, den Blindversuch und die Standardlösung vorgesehenen Zentrifugengläsern (gezeichnet mit T, B, S) werden die beiden ersten mit je 1 ml des Filtrats, das Glas S mit 1 ml Standardlösung (10 μg/ml Pyridon) versetzt. Die Lösungen werden bei 80—90° C im Vakuumtrockenschrank zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten läßt man 0,4 ml Nitrierlösung (1 g Kaliumnitrat unter Erwärmen in 6 ml konz. Schwefelsäure lösen) einfließen, indem man damit zugleich die Wandungen abspült. Die Gläser S und T erhitzt man 75 min auf 100° C, das Glas B bleibt bei 20° C stehen. Man kühlt die Zentrifugengläser durch Einstellen in ein Eisbad von 0—5° C ab und läßt unter Rühren tropfenweise 6 ml 20%ige Sodalösung unter kräftiger Durchmischung mit einem kleinen Rührer zulaufen. Ein Überschäumen läßt sich durch Verwendung eines Glasstabes verhindern, der mit 1 Tr. Octylalkohol benetzt worden ist. Nach Temperieren auf 20° C (5 min) fügt man 10 ml n-Butanol hinzu und schüttelt 2 min gut durch. Nach kurzem Zentrifugieren saugt man die wäßrige Schicht ab, überführt die Butanolschicht in Kleinküvetten von 5 cm Länge und mißt die Extinktion bei 452 mμ (Pulfrich-Photometer, Filter S 45). Die Farbe ist über 24 Std beständig. Die Menge an Pyridon in μg je ml Harn errechnet sich zu: $(T - B) \cdot 500/S \cdot 15$. Das gleichzeitige Nitrieren eines Standards wird empfohlen.

[1] Int. Z. Vitaminforsch. **28**, 421—433 (1958). Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. — [2] Biochemic. J. **45**, 559 (1949); vgl. diese Z. **137**, 317 (1952/53). L. Acker

Eine neue Methode zur Trennung, Dosierung und Untersuchung der Radioaktivität der Ribonucleotide ohne vorherige Reinigung der Ribonucleinsäuren beschreiben M. Ledig, J. D. Weill und P. Mandel[1]. Die früher angewandte Methode[2] wird vereinfacht, ohne daß die Genauigkeit leidet. — *Ausführung.* Organe, Gewebe oder Zellfraktionen werden nach der früher beschriebenen Methode in säurelöslichen und Lipid-Anteil getrennt. Der Rückstand wird mit 0,5 n Kalilauge 15 Std bei 37° C hydrolysiert. Aus dem Hydrolysat werden Proteine und Desoxyribonucleinsäuren mit Perchlorsäure gefällt, der Überschuß der Säure wird mit Kalilauge neutralisiert (p_H-Papier) und die Lösung einige Stunden bei 0° C gehalten, um die vollständige Abscheidung des Kaliumperchlorats zu gewährleisten. Nach dem Zentrifugieren wird die Lösung entweder direkt (A) oder nach Absorption an Kohle (B) weiterverarbeitet. — *Zu A.* Man dampft die Lösung zur Trockne ein, löst in 1 ml 0,1 n Salzsäure und trägt einen aliquoten Teil auf Whatman-Papier Nr. 1 auf. Man chromatographiert absteigend 72 Std bei 27° C mit einem Gemisch von n-Butanol-0,5 n Ammoniak (90 : 40), dessen wäßrige Phase man vorher weggießt, und entfernt so alle Verunreinigungen. Dann chromatographiert man 48 Std mit n-Propanol-Ammoniak-Wasser (60 : 30 : 10). Hierbei bleibt anorgan. Phosphat zurück, Guanylsäure wird abgetrennt, Uridyl-, Cytidyl- und Adenylsäure sind in einem Fleck vereinigt. Man trennt den Abschnitt, der Phosphat und Guanylsäure enthält, ab, heftet

einen sauberen Streifen derselben Länge an und chromatographiert nun das Säuregemisch 15 Std mit Isobuttersäure-0,5 n Ammoniak (50:30), wobei die drei Säuren quantitativ getrennt werden. — *Zu B.* 100 g Aktivkohle werden 5 min in 2 l 50%-iger Essigsäure ausgekocht, bis zum Neutralpunkt gewaschen, 10 min mit 2 l 5%-iger Phenollösung behandelt, das überschüssige Phenol herausgewaschen und die Kohle dann getrocknet. Um 10—20 mg Ribonucleinsäure zu absorbieren wird 1 g Kohle benötigt, die gegebenenfalls mit dem gleichen Volumen Celite gemischt werden kann und in eine Säule von 15 mm Durchmesser gefüllt wird. Diese Säule wird mit Wasser befeuchtet, die zu untersuchende Lösung aufgebracht und mit Alkohol-Ammoniak-Wasser (50 : 20 : 30) eluiert. Im Eluat kann man die Summe der Ribonucleinsäuren bestimmen. Verdampft man zur Trockne, löst in 0,1 n Salzsäure und chromatographiert wie unter A beschrieben, so erhält man annähernd gleiche Resultate, wie bei der direkten Chromatographie. Verfüttert man vor dem Versuch ^{32}P an die Tiere, so kann aus der Verteilung der Radioaktivität auf den Chromatogrammen bzw. im Eluat der Kohle auf den Einbau der Ribonucleinsäuren im Körper bzw. in dem untersuchten Organ geschlossen werden.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 599—607 (1958). Faculté Médec., Straßburg. — [2] Mandel, P., J. D. Weill u. M. Ledig: Bull. Soc. Chim. biol. **38**, 71 (1956); Weill, J. D., M. Ledig u. P. Mandel: Bull. Soc. Chim. biol. **38**, 81 (1956).

Ursula Baumann

Die Bestimmung des Serumtrypsins bei *Erkrankungen des Pankreas* führt G. L. Nardi[1] unter Verwendung von α-Benzoyl-L-argininamidhydrochlorid als Substrat durch. Es setzt sich mit Trypsin sehr rasch unter Abspaltung von Ammoniak um. Das Ammoniak wird nach einer Modifikation der Mikrodiffusionsmethode von Conway bestimmt. Die Erhöhung des Serumtrypsins ist charakteristisch für Pankreaserkrankungen. Die Erhöhung tritt bei anderen Erkrankungen (z. B. des Magen- und Darmtraktes, Krebs der verschiedensten Organe) nicht auf. — *Ausführung.* 1,5 ml frisches Serum werden zu 0,5 ml Phosphatpuffer (p_H 7,8) gegeben und mit 1,0 ml des Substrates (0,1 mol α-Benzoyl-L-argininamid-hydrochlorid-monohydrat in Phosphatpuffer von p_H 7,8) versetzt. Diese Mischung wird 1 Std bei Zimmertemperatur geschüttelt. In die innere Kammer einer Conwayschen Zelle kommen 1 ml 2%ige Borsäure und Indicatorlösung (5 Teile 0,1%ige alkohol. Bromkresolgrünlösung + 1 Teil 0,1%ige alkohol. Methylrotlösung). In den äußeren Ring kommen 0,2 ml des Serum-Substrat-Gemisches und — gegenüber — 1 ml gesättigte Kaliumcarbonatlösung. Diese beiden Proben sollen sich zunächst nicht berühren. Sie werden gemischt, indem die Zelle nach Verschluß mit einer Glasplatte 15 mal gedreht wird. Nach 1 Std wird der Inhalt der inneren Kammer mit 0,01 n Salzsäure titriert. Als Vergleichssubstanz wird lyophilisiertes, kristallines Trypsin verwendet. Die Genauigkeit liegt bei 50 Trypsineinheiten.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 66—69 (1958). Harvard Med. School, General Hosp. Boston, Mass. (USA).

Ursula Baumann

Die turbidimetrische Bestimmung von Lysozym im tierischen Magensaft führen M. E. Goldberg und G. V. Rossi[1] nach einer modifizierten Methode von A. N. Smolelis und S. E. Hartsell[2], sowie O. E. Lobstein und I. J. Fogelson[3] durch, die darauf beruht, daß durch Zugabe von Lysozym die Trübung einer Suspension von Micrococcus lysodeicticus verringert wird. — *Ausführung.* Eine Probe des Magensaftes wird mit 0,25 n Natronlauge auf p_H 6,0 gebracht und mit Phosphatpuffer vom p_H-Wert 6,2 zu einer Konzentration von 1:10 aufgefüllt. 5 ml dieses Gemisches werden zu 5 ml Substrat aus 60 mg toten Micrococcus lysodeicticus-Zellen in 100 ml Phosphatpuffer gegeben, umgeschüttelt und 60 min bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Mischung wird dann nochmal durchgeschüttelt, in eine Küvette

gegeben und die Trübung in einem Coleman-Spektrophotometer bei 540 mμ gemessen. Eine Magensaftprobe derselben Konzentration ohne Substrat wird dagegen gemessen. Die Eichkurve wird aufgenommen, indem Standardlysozym aus Eiereiweiß in verschiedener Konzentration (von 0—1,5 μg) in 5 ml Phosphatpufferlösung gelöst und mit 5 ml Substratlösung 60 min stehengelassen wird. Dann wird wie oben beschrieben gemessen. Es empfiehlt sich, für jede Untersuchungsserie eine neue Eichkurve aufzunehmen. Die Genauigkeit der Methode liegt bei ± 5%.

[1] Amer. J. Pharmacy Sci. support publ. Health **130**, 78—81 (1958). College Pharmacy Sci., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] J. Bacteriol. **58**, 731 (1949). — [3] Quart. Bull. Northwestern Univ., Med. School **25**, 89 (1951). Ursula Baumann

Eine Methode zur photometrischen Mikrobestimmung der Acetylcholinesterase in Serum und Erythrocyten teilt W. Pilz[1] mit. Die Methode beruht auf der Bestimmung von nicht umgesetztem Acetylcholin (ACh) als Acethydroxamsäure, die mit Eisen(III)-salzen eine rote Färbung gibt. Auf Grund früherer Untersuchungen[2] und Ermittlung optimaler Bedingungen ergibt sich folgendes, für Reihenuntersuchungen geeignetes Verfahren. — *Ausführung.* (Siehe auch Tab.). In 2 Zentrifugengläschen (I und II) setzt man zu je 1 ml isotonischer Natriumchloridlösung

Tabelle. *Schematische Darstellung der Arbeitsvorschrift*

	VE	Ery. aus I	Ery. aus II	ME	VS	Serum aus II (III)	Serum aus I	MS	O
Ansatz			↘				↘		
Substrat	5			↘ 5	5			↘ 5	—
Bebrüten	30′			30′	30′			30′	—
Alkal. Hydroxylamin	5	↙		5	5	↙		5	5
Überspülen	↙				↙				
Puffer 1,4	5			5	5			5	5
Eisenlösung	10			10	10			10	10

0,02 ml Vollblut, schüttelt kräftig und zentrifugiert 5 min bei 3000 U/min. Den Überstand aus I gibt man in ein mit MS bezeichnetes 50 ml-Meßkölbchen und bewahrt den Rückstand auf. Den Überstand aus II gibt man in ein Zentrifugenglas III; die Erythrocyten aus II löst man in 1 ml 0,01%iger Saponinlösung und spült die Lösung mit 3—5 ml Wasser in einen mit ME bezeichneten 50 ml-Meßkolben. In die Kolben MS und ME, sowie in 2 weitere leere (50 ml) VE und VS pipettiert man je 5 ml Substratlösung (siehe unten), schüttelt und beläßt genau 30 min bei 37° C. Während der Zeit mischt man gleiche Teile 2,5 n Natronlauge und Hydroxylaminlösung (35,0 g $NH_2OH \cdot HCL$ mit Wasser auf 500 ml auffüllen, nicht länger als 4 Wochen haltbar), pipettiert davon je 5 ml in die 4 Meßkolben, sowie in einen 5., leeren mit O bezeichneten, schüttelt gut um, bringt den Inhalt von III in VS und spült den Rückstand in I nach Lösen in 1 ml Saponinlösung mit etwa 5 ml Wasser in VE. In alle 5 Kolben gibt man je 5 ml Pufferlösung p_H 1,4 (siehe unten) und 10 ml Eisenlösung [337,5 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24\ H_2O$ + 25 g KNO_3 mit Wasser zu 1000 ml lösen], füllt zur Marke auf, mischt gut, läßt 15—20 min stehen und filtriert durch doppelt gelegte Faltenfilter in 50 ml-Kölbchen, wobei man die ersten Filtratanteile verwirft. Bei 20 mm Schichtdicke mißt man die Extinktion bei 490 mμ. Wenn gegen den Inhalt von Meßkölbchen O als Leerwert gemessen wird, gilt die Gleichung: Ext. × 26 = μVal ACh insgesamt. Die Fehlerbreite liegt bei etwa 6%. VE gibt die eingesetzte Menge ACh an, ME die nicht ge-

spaltene Menge; die Aktivität des Fermentes ergibt sich aus der 26fachen Differenz der Extinktionen von VE und ME (bei Serum VS und MS). — *Berechnungsbeispiel.* Ext. VE = 0,316, Ext. ME = 0,212, Differenz = 0,104. Die Aktivität der Erythrocytenesterase ist $0{,}104 \times 26 = 2{,}70\ \mu$ Val. — *Pufferlösung* p_H *4,62.* 200 ml 1 n Essigsäure und 100 ml 1 n Natronlauge mit Wasser auf 1000 ml verdünnen. — *Acetylcholinstammlösung.* 0,7266 g ACh. · HCl löst man in 50 ml obiger Pufferlösung (p_H 4,62) und füllt mit Wasser auf 500 ml auf. (In Polyäthylenflasche im Kühlschrank wenigstens 6 Wochen haltbar.) — *Boratpufferlösung.* 31,0 g $B(OH)_3$ in etwa 700 ml Wasser lösen + 20 ml 1 n Natronlauge auf 1000 ml auffüllen. — *Substratlösung.* 20 ml ACh-Stammlösung + 20 ml Boratpufferlösung auf 100 ml auffüllen. Die Lösung ist bei Zimmertemperatur 1 Tag haltbar, muß einen p_H-Wert von 7,3 ± 0,2 haben und enthält in 5 ml 8 μ Val ACh.

[1] Klin. Wschr. **36**, 1017—1021 (1958). Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen. — [2] Pilz, W.: diese Z. **162**, 81 (1958). E. Müller, Würzburg

Eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Plasmakatalase-Aktivität beschreiben G. B. Dobkin und M. D. Glantz[1]. Zu heparinisiertem Plasma wird Wasserstoffperoxyd als Substrat gegeben und nach einiger Zeit wird das unzersetzte H_2O_2 mit Hexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung in Anwesenheit von Ghatti Gum umgesetzt. Aus der Farbintensität des entstehenden Berlinerblaus kann der Katalasegehalt bestimmt werden. Der Mittelwert aus 38 Bestimmungen (Männer und Frauen) beträgt $6{,}6 \cdot 10^{-3}$ E/0,1 ml. — *Ausführung.* Mit einer Spritze, die mit 0,3 ml Heparinlösung (10 mg/ml) ausgespült worden ist, werden 5 ml Blut entnommen. Man zentrifugiert 10 min und benutzt das Plasma nach längstens 1 Std zur Bestimmung. Zu 10 ml Substratlösung (3%ige Wasserstoffperoxydlösung wird mit Phosphatpuffer, einem Gemisch aus 0,067 m Dinatriumhydrogenphosphat- und 0,067 m Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung (1 : 1) zu einer 0,01 n Lösung verdünnt) gibt man 0,1 ml des zu untersuchenden Plasmas und schüttelt um. Man läßt 10 min bei 22—25° C stehen, pipettiert 0,5 ml in ein graduiertes Glas, fügt 1 ml alkalische Hexacyanoferrat(III)-lösung (eine Lösung aus 8,00 g $K_3[Fe(CN)_6]$ in 2 l Wasser und eine Lösung von 32,0 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 2 l Wasser werden 1 : 1 gemischt) zu und läßt 15 min bei 25° C stehen. Dazu gibt man 3 ml Eisen-Ghatti Gum. — [*Eisen-Ghatti Gum.* Man gibt 20 g Ghatti Gum in 1 l Wasser, läßt über Nacht stehen, fügt zu dem Extrakt eine Lösung von 5 g wasserfreiem Eisen(III)-sulfat in 75 ml 85%iger Phosphorsäure und 100 ml Wasser und hält dieses Gemisch 2—3 Tage bei 37° C im Brutschrank.] Dann setzt man 1%ige Kaliumpermanganatlösung zu, wodurch vorübergehend eine rosa Färbung auftritt und filtriert. Nach 15 min füllt man auf 25 ml auf, läßt nochmal 20 min bei 25%C stehen und mißt die Extinktion bei 540 mμ.

[1] Clin. Chemistry **4**, 316—322 (1958). Brooklyn College, N. Y. (USA).
Ursula Baumann

Zur Bestimmung des Adrenalins und Noradrenalins in Menschen-, Affen- und Hundeblutplasma unterziehen G. F. Mangan jr. und J. W. Mason[1] die von H. Weil-Malherbe und A. D. Bone[2] angegebene Methode einer systematischen Prüfung. Nach Zugabe von kristallisiertem Hormon zu Plasma finden sie folgende Mengen wieder: Bei Adrenalin im Konzentrationsbereich von 0,02—0,1 μg/10 ml 103,8 ± 9,4% und für Noradrenalin 79,1 ± 13,8%. Bestimmungen bei normalen Plasmakonzentrationen im Plasma vom Menschen, Affen und Hund ergeben merkliche Mengen Noradrenalin bei den drei Species, aber erkennbare Mengen Adrenalin nur beim Affen. — *Arbeitsweise.* Blutproben werden mittels einer Spritze entnommen, die 5 ml einer im Autoklaven sterilisierten Lösung von 2 g Natriumfluorid und 3 g Natriumthiosulfat in 100 ml Wasser enthält.

Das Plasma wird alsbald zentrifugiert und dekantiert. Zum Plasma wird eine gleiche Menge Natriumacetatpufferlösung p_H 8,4 gefügt (eine 0,2 m Lösung von Natriumacetat wird durch eine Zeo-Karb 215-Säule, die zuvor mit 2 n Salzsäure und mit Wasser mehrfach gewaschen, dann mit 4%iger Natriumchloridlösung bis p_H 6 gespült und mit Wasser von überschüssigem Natriumchlorid befreit worden ist, gegeben und mit 0,5 n Natriumcarbonatlösung auf p_H 8,4 eingestellt). Das Plasma-Puffergemisch stellt man mit ein paar Tropfen Natriumcarbonatlösung auf p_H 8,4 ein und gibt es auf eine Säule von 0,5—0,7 g säuregewaschenem und mit Pufferlösung auf p_H 8,4 eingestelltem Aluminiumoxyd in einem Glasrohr von 23 × 0,5 cm. 100 g säuregewaschenes Aluminiumoxyd [80—200 mesh] „Zur Chromatographie" werden zuvor mit 500 ml siedender 2 n Salzsäure 20 min verrührt, filtriert, mit 500 ml heißer 2 n Salzsäure gewaschen und 3 Std bei 300° C getrocknet. Durch Anlegen eines schwachen Vakuums wird die Tropfgeschwindigkeit auf 20—30 Tropfen/min eingestellt. Nach Aufgabe der Plasma/Acetat-Mischung gibt man 5 ml Acetatpufferlösung und 5 ml dest. Wasser durch und verwirft diese Filtrate. Sollten sich dabei störende Niederschläge von Protein und Lipoiden auf der Säule bilden, rührt man das Säulenmaterial mit einem Glasstab auf. Eluiert wird mit 5 ml 0,2 n Essigsäure und anschließend 5 ml Wasser. Zum Eluat fügt man 0,5 ml einer 2 m Lösung von Äthylendiamindihydrochlorid und unmittelbar darauf 0,7 ml frisch destilliertes Äthylendiamin. Die Probe wird dann genau 20 min in ein Bad von 50° C gegeben und anschließend 5 min in kaltes Wasser. Man sättigt mit etwa 4 g Natriumchlorid, schüttelt mit 6 ml Isobutanol 5 min und zentrifugiert. Es wird die Fluorescenz der Isobutanolphase gemessen. Verff. verwenden ein Farrand Photoelectric Fluorometer, Model A, mit den Primärfiltern Corning 5113 und 3389 und den Sekundärfiltern 5433 und 3384. Die Berechung ist im Original ausführlich angegeben.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 484—493 (1958). Walter Reed Army Inst. Res. ,Washington, D. C. (USA). — [2] Biochemic. J. **51**, 311 (1952). R. Fresenius

Nach einem kritischen Vergleich der Methoden zur Bestimmung des Wirkungswertes von Papain des Codex Français 1949 (I) und des British Pharmaceutical Codex 1954 (II) schlägt J. Delmotte-Plaquée[1] ein neues Verfahren vor. Bei I stellt Verf. fest, daß die Qualität und der Zerteilungsgrad des für die Feststellung der Proteolysewirkung des Papain verwendeten Fibrins einen ausschlaggebenden Einfluß auf die Höhe des erzielten Resultates ausübt. Ebenso spielt die Konzentration vom angewandten Papain eine wesentliche Rolle bei der Proteolysewirkung. Bei II hängt das Resultat weitgehend von der Qualität des verwendeten Caseins, der Aktivierung des Fermentes durch Cysteinhydrochlorid und dem Gewichtsverhältnis Enzym/Substrat ab. Die englische Methode ist wegen der Einfachheit und Schnelligkeit ihrer Durchführung vorzuziehen. — Die von Verf. vorgeschlagene *„Petri-Schalen-Methode"* wird folgendermaßen ausgeführt: Man bringt je 15 ml heiße 15%ige Gelatinelösung in Petri-Schalen von 10 cm Durchmesser und läßt sie erstarren. Dann übergießt man diese Schicht mit 6 ml heißen, 10‰ Gelatine enthaltenden Lösungen von 8—0,5‰ Natriumcaseinat. Sind auch diese Schichten erstarrt, bedeckt man sie mit Filterpapierscheiben, die mit den zu prüfenden Papain-Lösungen getränkt sind. Nach mehrstündiger Einwirkungsdauer entfernt man die Papierscheiben und gießt in die Schalen 5%ige Salzsäure. Während das nicht proteolysierte Casein in Form von deutlich erkennbaren Trübungen ausflockt, bleiben die Stellen, an denen die Hydrolyse des Caseins erfolgte, durchscheinend. An der Größe dieser Flecken kann der Wirkungswert vom geprüften Papain ermittelt werden. Das Original enthält Einzelheiten über die Durchführung des Verfahrens.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S., **13**, 227—242 (1958). Lab. Rech. Chim. Minist. Colonies (Belgien). K. Söllner